

**Zur thermischen Ringöffnung eines gespannten
3,4-überbrückten Cyclobutens
und der Stereochemie einer intramolekularen
[4 + 2]-Cycloaddition**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

MARTIN HOPPE
aus Hagen

Bochum 1988

Zur thermischen Ringöffnung eines ungesättigten
3,5-dibromierten Cyclohexens
und zur Stereochemie dieser Substitutionsarten
(1 + 2)-Cycloaddition



Digitized by the Internet Archive
in 2026

VERLAG
MARTIN KOPPE
1924

Druck: 1924

**Zur thermischen Ringöffnung eines gespannten
3,4-überbrückten Cyclobutens
und der Stereochemie einer intramolekularen
[4 + 2]-Cycloaddition**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

MARTIN HOPPE
aus Hagen

Bochum 1988

Tag der mündlichen Prüfung : 30. Juni 1988
Berichterstatter : Prof. Dr. D. Hasselmann
Mitberichterstatter : Prof. Dr. W. R. Roth

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1983 bis September 1987 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Hasselmann danke ich für die wissenschaftliche Anleitung sowie stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für sein Interesse sowie für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Durchführung der Synthesen.....	11
2.1. Synthese von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20), (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) und (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (29).....	11
2.2. Synthese von (1rC ² ,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0 ^{1,3}]non-4-en (22) und 5-Methylen-cycloocta-1,3-dien (23)....	17
2.3. Synthese von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (24) und 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (25).....	27
2.4. Synthese von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (27) und 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (26).....	38
3. Thermolysen.....	45
3.1 Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20).....	45
3.1.1. Identifizierung der Thermolyseprodukte.....	45
3.1.2. Umlagerungsverhalten der Thermolyseprodukte von 2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20).....	50
3.1.3. Thermolyse von cis-Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12) und cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) in Gegenwart von Furan.....	51
3.1.4. Kinetik der Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20).....	56
3.2. Thermolyse von (Z)- und (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) und (29).....	59
3.2.1. Identifizierung der Thermolyseprodukte.....	59
3.2.2. Thermolyse von (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) und syn-2-Methyltricyclo[4.3.0.0 ^{1,3}]non-4-en (30) in statischer Gasphase.....	67
3.2.3. Thermolyseverhalten von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (29).....	70

3.3.	Kinetik der Thermolyse der 5-Methylen-13-oxa-tricyclo-[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3-11-diene (24) u. (25) und 8-Methylen-13-oxa-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-diene (26) u. (27).....	71
4.	Diskussion	77
4.1.	Zum Umlagerungsverhalten im methylen-substituierten Bicyclo[4.2.0]octen-System.....	77
4.2.	Zum Umlagerungsverhalten ethylidensubstituierter Bicyclo[4.2.0]octene.....	107
5.	Zusammenfassung	114
6.	Experimenteller Teil	119
6.1.	Geräte und Betriebsbedingungen.....	119
6.2.	Synthese von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (29) und (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28)....	124
6.3.	Synthese von (1rC ² ,3tH,6cH)-tricyclo[4.3.0.0 ^{1,3}]non-4-en (22).....	129
6.4.	Synthese von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo-[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (25) und 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (24).....	144
6.5.	Synthese von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9cH)-tricyclo-[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (27) und 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (26).....	176
6.6.	Synthese von Referenzverbindungen.....	191
6.7.	Präparative Thermolyse von cis-Methylenbicyclo[4.2.0]-oct-7-en (20).....	194
6.8.	Kinetik der Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo-[4.2.0]oct-7-en (20).....	203
6.9.	Thermolyse der Pyrolyseprodukte in stat. Gasphase.....	207
6.10.	Präparative Thermolyse von (Z)-2-Ethylidenbicyclo-[4.2.0]oct-7-en (28).....	211
6.11.	Thermolyse von (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28).....	226

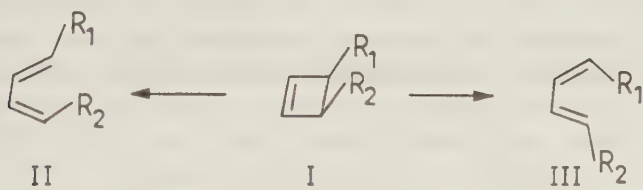
6.12.	Thermolyse von syn-2-Methyltricyclo[4.3.0.0 ^{1,3}]non-4-en (30).....	227
6.13.	Präparative Thermolyse von (E)-2-Ethylidenbicyclo-[4.2.0]oct-7-en (29).....	228
6.14.	Thermolyse von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]-oct-7-en (29).....	229
6.15.	Präparative Thermolyse von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (24).....	231
6.16.	Zur Thermolyse der Furanaddukte 24 - 27.....	232
6.16.1	Kinetik der Thermolyse von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (25).....	234
6.16.2	Kinetik der Thermolyse von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (24).....	236
6.16.3	Kinetik der Thermolyse von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (27).....	239
6.16.4	Kinetik der Thermolyse von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0 ^{2,9}]trideca-3,11-dien (26).....	241
6.17	Thermolyse von Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12) in Gegenwart von Furan.....	243
6.18.	Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) in Gegenwart von Furan.....	246
6.18.1.	Präparative Thermolyse.....	246
6.18.2.	Vergleichsthermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20).....	248
6.18.3.	Thermolyse von 20 in Gegenwart von Furan unter hohem Druck.....	249
7.	Verwendete Konstanten.....	252
8.	Literaturverzeichnis.....	253



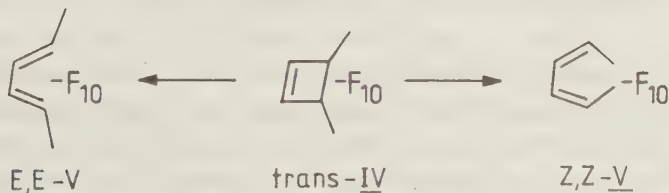
1. Einleitung

Thermische Reorganisationsprozesse 3,4-substituierter bzw. cis-3,4-alkyl-überbrückter Cyclobutene sind hinsichtlich ihres mechanistischen Verhaltens ein bis heute mit großem Interesse verfolgtes Gebiet der organischen Chemie.

Im Einklang mit dem von Woodward und Hoffmann entwickelten Konzept einer Orbitalsymmetriekontrolle¹⁾ verläuft die Valenzisomerisierung monocyclischer Cyclobutene konzertiert, stereospezifisch und konrotatorisch.



Die Aussage, daß bei solchen Reaktionen von den zwei möglichen, stereochemisch unterschiedlichen Konrotationsdrehrichtungen, I - II bzw. I - III, aufgrund "sterischer Effekte" nur das Isomer mit dem geringeren Raumbedarf im Übergangszustand gebildet wird, hat ihre Allgemeingültigkeit verloren. Die Isomerisierung von trans-Perfluoro-3,4-dimethylcyclobuten²⁾ (IV) beispielsweise führt zum nicht erwarteten Z,Z-Dien, dessen Bildung im Vergleich zum E,E-Isomer eine um 19.2 kcal/mol niedrigere Aktivierungsenergie erfordert.

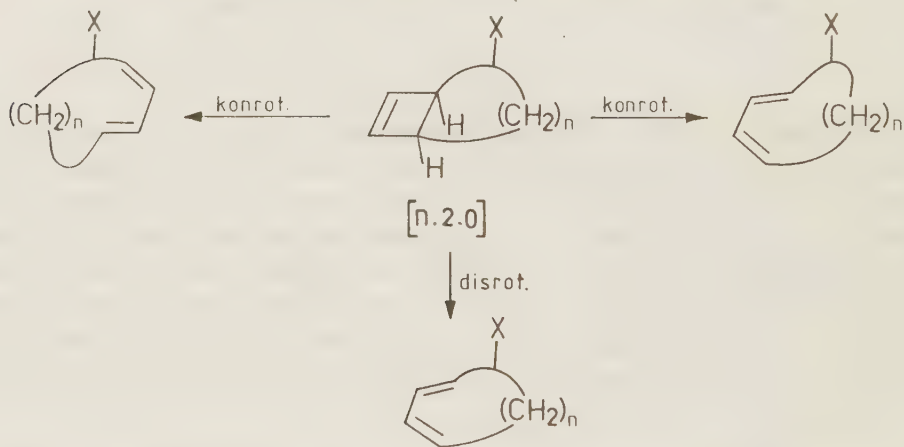


Eine Erklärung dieses überraschenden Verhaltens wurde auf der Basis von elektronischen Substituenteneffekten gegeben³⁾. Ab-initio Berechnungen zufolge, sind diese auch für das Umlagerungsverhalten anderer substituierter Cyclobutene verantwortlich. Hiernach sollten 3-donorsubstituierte Cyclobutene bevorzugt durch Rotation des Substituenten nach außen, 3-akzeptorsubstituierte bevorzugt durch

Rotation nach innen ringöffnen. Diese Voraussagen wurden jüngst am Beispiel von 3-Formylcyclobuten experimentell verifiziert^{3b)}. Die nach den Woodward-Hoffmann (WH) Regeln "verbotene" disrotatorische Alternative ist ein mit ca. 10-16 kcal/mol energetisch⁴⁾ ungünstiger Prozeß.

Eine besonders geeignete Substanzgruppe zum Studium der Stereochemie von Cyclobutenringöffnungen stellen cis-Bicyclo[n.2.0]alkene dar, in denen das Ausmaß an "erlaubter" Konrotation oder "verbote-ner" Disrotation in Abhängigkeit von der Ringgröße n untersucht werden kann.

Die Überbrückung der 3,4-Position mit einer Methylenkette bietet sich darüberhinaus an, um durch Einführung eines weiteren Substituenten die Symmetrie des Systems aufzuheben und damit die beiden Konrotationsrichtungen experimentell unterscheidbar zu machen.

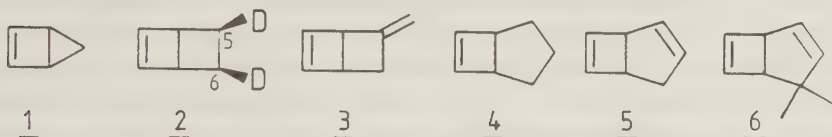


Die elektronisch begünstigte Konrotation sollte nur bei solchen n möglich sein, bei denen der entstehende Ring des Produktes groß genug ist, um eine cis,trans-Anordnung der gebildeten 1,3-Butadien-Einheit energetisch unterbringen zu können. Das eventuell nur intermediäre Durchlaufen eines solchen cis-trans-Cyclodiens sollte durch Abfangreaktionen gezeigt werden können.

Um die Ringspannung abzubauen, sind Folgereaktionen der gespannten Ringe mit trans-Doppelbindung nicht auszuschließen. Besonders eine Folge schneller [1,5]H-Verschiebungen zu all-cis-konfigurierten Ringen mit Ringgliederzahl n böte sich an. Eine derartige konsekutive Reaktion könnte eine disrotatorisch verlaufende Cyclobuten-ringöffnung vortäuschen.

Mit kleiner werdendem n und damit zunehmender Ringspannung wird in verstärktem Maße die disrotatorische Alternative, die zu erheblich weniger gespannten cis,cis-konfigurierten Cycloalkadienen führt, bevorzugt werden.

Interessant ist die Frage, bei welchem n ein mechanistischer Wechsel eintritt und ob alle Spezies mit gleichem n sich dem einen oder anderen mechanistischen Verlauf zuordnen lassen.



Die gespannten bicyclischen Olefine 1-6 mit $n=1-3$ könnten sämtlich als Beispiele für eine verbotene, disrotatorische Öffnung ihrer Cyclobuteneinheit angesehen werden. Thermolyse dieser Verbindungen führt zu den entsprechenden 5-, 6- und 7-Ringen mit cis,cis-1,3-Butadien-Strukturelement.

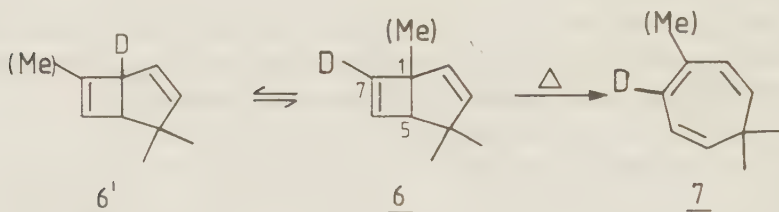
Bei dem von Braumann, Golden^{4a)} und Baldwin⁵⁾ intensiv untersuchten Bicyclo[2.1.0]pent-2-en (1) konnte der disrotatorische Verlauf erst durch ein $^{13}\text{C}_2$ -Markierungsexperiment bestätigt werden. Goldstein⁶⁾ bewies, daß aus exo,cis-5,6-Dideutero-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (2) ausschließlich cis-5,6-Dideutero-1,3-cyclohexadien entsteht.

Erhöhte Ringspannung im Vergleich zu 2 sowie konjugative Wechselwirkung der exo-Methylengruppe mit den Orbitalen der sich öffnenden zentralen σ -Bindung in 3 erklärt die Absenkung der Aktivierungsenergie der Ringöffnung in 3 um ca. 7 kcal/mol gegenüber dem unsubstituierten 2. Auch hier sind die Ergebnisse mit einem disrotatorischen Verlauf der Isomerisierung im Einklang⁷⁾⁸⁾.

Trotz detaillierter Untersuchungen konnte Frey⁹⁾ keine experimentellen Hinweise auf das Durchlaufen einer cis,trans-Zwischenstufe bei der elektrocyclischen Ringöffnung im [3.2.0]-Stammsystem 4 finden. Einführung einer Doppelbindung in 2 Stellung senkt zwar die Aktivierungsenergie¹⁰⁾ in 5, bietet aber keinen Ansatz für einen tieferen Einblick in das mechanistische Geschehen.

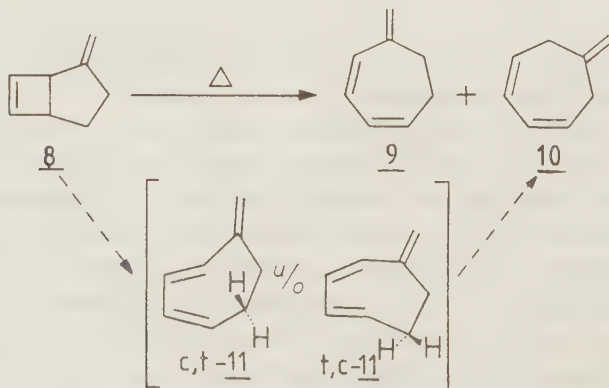
Bei der Isomerisierung von 4,4-Dimethylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (6)¹¹⁾¹²⁾ ist durch Dimethylsubstitution die Möglichkeit einer [1,5]H-Verschiebung auf der Stufe einer denkbaren Cycloheptatrien-Zwischenstufe mit einer trans-Doppelbindung blockiert und

damit müßte die dominierende Bildung von 7,7-Dimethyltropiliden 7 eher im Sinne eines disrotatorischen Mechanismusses interpretiert werden.



Allerdings konnte Gajewski¹³⁾ am Beispiel von in 1-, 5- bzw. 7-Position Methyl und/oder Deuterium substituierter Derivate von 6 zeigen, daß neben der vorherrschenden Bildung entsprechend substituierter Derivate von 7 auch eine wesentlich langsamere pseudoentartete Umlagerung der Edukte $6 \rightleftharpoons 6'$ nachzuweisen ist. Die Umlagerungen erfolgen jeweils durch wechselseitigen Austausch der Kohlenstoffatome C₁ mit C₇ und C₅ mit C₃. Gajewski schließt die Beteiligung einer konrotatorisch beginnenden zentralen Bindungsöffnung in 6 und anschließende Stabilisierung der resultierenden stark verdrillten Struktur zum all-cis-Trien 7 nicht aus.

Einen weiteren Hinweis auf das intermediäre Durchlaufen von cis, trans-Cycloheptadienzwischenstufen liefert die Isomerisierung des homologen 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (8) zu den 5- und 6-methylensubstituierten Cyclohepta-1,3-dienen 9 und 10⁷⁾⁸⁾.



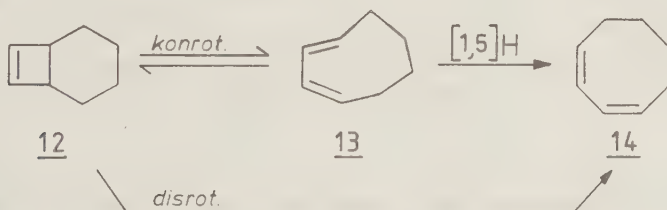
Die zusätzliche Bildung des nicht durchkonjugierten Triens 10 kann

ein Indiz dafür sein, daß nach Bildung der Zwischenstufen *c,t*-11 und/oder *t,c*-11 nur erstere einer schnellen [1,5]H-Verschiebung zu 10 unterliegt und dadurch - wie experimentelle Hinweise andeuten - dessen Anteil anfänglich erhöht. Erst durch nachfolgende [1,5]H-Verschiebungen stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht $9 \rightleftharpoons 10$ ein.

Aufgrund der bisher vorgestellten experimentellen Befunde kann trotz verschiedener Indizien bei bicyclischen [n.2.0]-Olefinen mit $n \leq 3$ ein WH erlaubter, zunächst konrotatorisch verlaufender Cyclobutenringöffnungsmechanismus mit nachfolgender schneller [1,5]H-Verschiebung oder *trans* $\rightarrow$ *cis*-Isomerisierung zu all-*cis*-Dienen bzw. Trienen, noch nicht als etabliert angesehen werden. Die experimentellen Ergebnisse weisen eher auf eine WH verbotene Öffnung im disrotatorischen Sinne.

Ein mechanistischer Wechsel zwischen erlaubter Konrotation und verbotener Disrotation ist daher für $n=3$ bzw. $n=4$ zu erwarten.

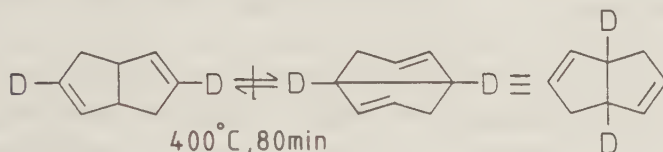
Obwohl die für $n=4$ aus einer WH erlaubten konrotatorischen Cyclobutenringöffnung resultierenden *cis,trans*-Cyclooctadiene energetisch weniger gespannt als entsprechende Siebenringdiene aus der [3.2.0]-Reihe sein sollten, wurde beispielsweise bei der Isomerisierung von 12 bislang kein *cis,trans*-Cyclooctadien 13 direkt beobachtet¹⁴⁾¹⁵⁾.



Bloomfield¹⁵⁾ konnte aber die bei der Thermolyse von 12 durchlaufenene *cis,trans*-Zwischenstufe 13 durch Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu den gleichen Addukten abfangen, die auch durch unabhängige Umsetzung von 13 mit dem gleichen Abfangreagenz erhalten wurden, Schon früher hatten Fonken¹⁶⁾ und Liu¹⁷⁾ die bereits bei 80 °C ablaufende Cyclisierung von 13 nach 12 beobachtet. Erst kürzlich wurde optisch aktives 13 durch Trennung an Triacetylcellulose²²⁾

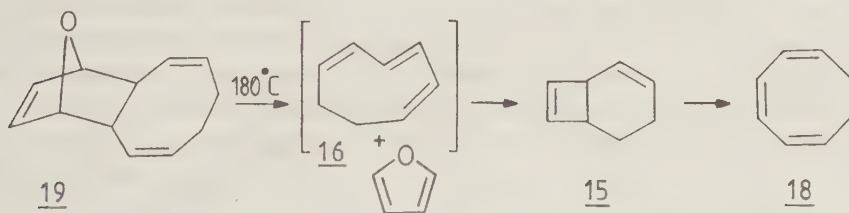
soliertes [4.2.0]-Isomer 17-d₂ mit veränderter Deuteriumverteilung gefunden. Dies Produkt ist nur erklärbar, wenn man die intermediäre, reversible Bildung eines cis,trans,cis-Cyclooctatrien 16-d₂ annimmt. Das alternative Ringöffnungsprodukt c,c,t-16-d₂ kann nur zum Edukt 15-d₂ recyclisieren.

Eine antara,antara-[3,3] sigmatrope Cope-Umlagerung von 15 konnte durch Vergleich mit den Ergebnissen der Thermolyse von markiertem



Bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien ausgeschlossen werden¹¹⁾. Aufgrund der unter den Reaktionsbedingungen schnellen [1,5]H-Verschiebungen in 18, erlaubt das Produkt 18-d₂ keine Aussagen über den Weg seiner Bildung.

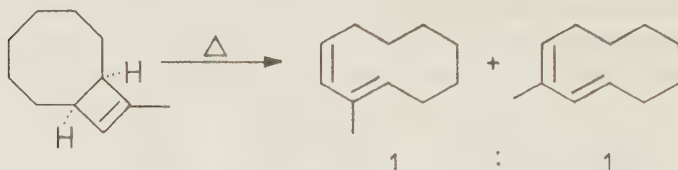
Baldwin²⁰⁾ konnte zeigen, daß ein aus seinem Furanaddukt 19 thermisch generiertes cis,trans,cis-Cyclooctadien 16 zunächst nur zum bicyclischen Isomer 15 führt. Erst daraus bildet sich das Trien 18.



Die mechanistische Spekulation über eine disrotatorische Bildung von 18 aus 15 war damit wieder offen, zumal eine solche bei 180 °C aus energetischen Gründen nicht ausgeschlossen ist.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen in der Bicyclo-[4.2.0]alken-Reihe führen daher bisher zu keinem endgültigen mechanistischen Bild. So stehen Untersuchungen, die die Frage nach dem Mechanismus der Cyclobutenringöffnung 3,4-verbrückter Systeme mit Ringgliederzahl n=3 bzw. n=4 endgültig beantworten, noch aus. Als gesichert darf lediglich der konrotatorische Ringöffnungsmechanismus bei bicyclischen Olefinen mit n > 4 angesehen werden.

So haben Dauben²¹⁾ und Mitarbeiter z.B. bei der Thermolyse von [6.2.0]- und [7.2.0]-Bicycloalkenen beide aus einer konrotatorischen Ringöffnung erwarteten cis,trans- und trans,cis-Cycloalkene

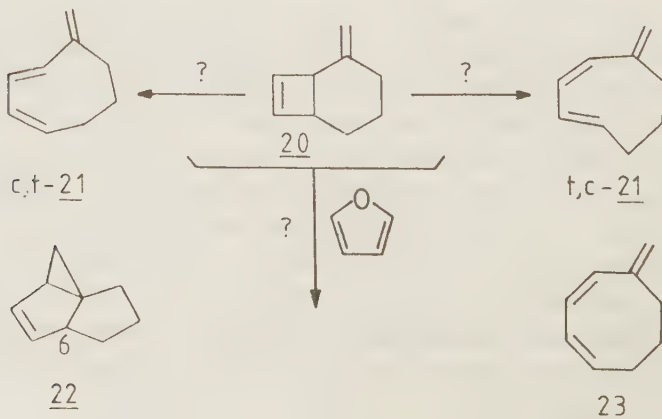


direkt beobachten können. Da in diesen Arbeiten zur Aufhebung der Symmetrie eine Methylgruppe an der Cyclobutendoppelbindung bzw. eine zum 4-Ring konjugierte endocyclische Doppelbindung benutzt wurde, ließ sich das Verhältnis der aus beiden Drehrichtungen resultierenden Produkte studieren.

Vom erwarteten 1:1 Verhältnis abweichende Produktverteilungen versucht Dauben²¹⁾ auf der Basis von sekundären Orbitalwechselwirkungen zu deuten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den mechanistischen Verlauf der Cyclobutenringöffnung im [4.2.0]-System detailliert zu untersuchen. Als Modellsystem wählten wir cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20). Der exo-Methylensubstituent in 20 sollte die Cyclobutenringöffnung energetisch erleichtern und die alternativen konrotatorischen Ringöffnungswege unterscheidbar machen.

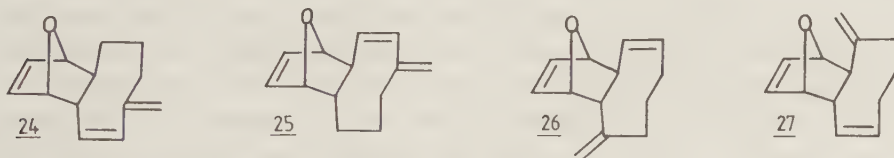
Von dem in der Literatur²²⁾ noch nicht beschriebenen 20 sollten die kinetischen Parameter bestimmt, und seine thermischen Umlage-



rungsprodukte strukturell eindeutig charakterisiert werden.

Von besonderem Interesse waren die Strukturen der in der Literatur unbekannten Umlagerungsprodukte **22** und **23**, die auch durch unabhängige Synthese eindeutig belegt werden sollten. Dabei kommt der Stellung von 6-H im Tricyclus **22** aus mechanistischer Sicht besondere Bedeutung zu.

Im Hinblick auf eine eventuelle Beteiligung der c,t- und t,c-Zwischenstufe **21** bei der Isomerisierung von **20** sollten die vier theoretisch denkbaren, in der Literatur nicht beschriebenen, aus einer Abfangreaktion mit Furan hypothetisch resultierenden Addukte **24** - **27** synthetisiert und ihre individuellen Strukturen eindeutig bestimmt werden.



Einen unabhängigen Zugang zu den hypothetischen Intermediaten c,t-**21** und t,c-**21** aus der Ringöffnung von **20** sollte die Thermolyse der Furanaddukte **24** - **27** eröffnen.

Die energetischen Parameter der Cycloreversion der Furanaddukte waren zu ermitteln.

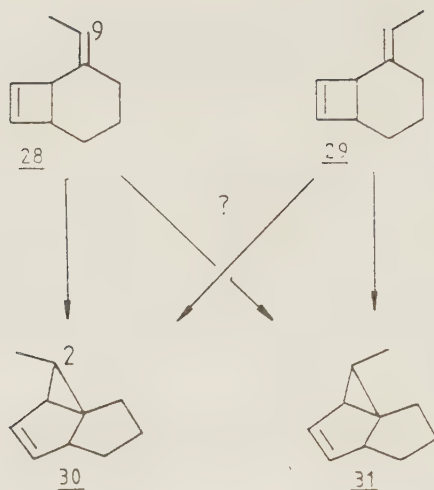
Falls die Verbindungen c,t-**21** und t,c-**21** Intermediate bei der Isomerisierung von **20** sind, sollte geprüft werden, ob die gespannte Doppelbindung in ihnen durch Cycloaddition abfangbar ist. Bei Umsetzung mit Furan würde man die [4+2]-Cycloadditionsprodukte **24** - **27** erwarten.

Erfolgreiches Abfangen einer trans-Doppelbindung mit Furan in einem nicht konjugierten Siebenringdien ist publiziert²⁴⁾.

Die Abfangmöglichkeit mit Furan sollte auch am [4.2.0]-Stammsystem **12** überprüft werden.

In einem weiteren Teil der Arbeit sollten die cis-(Z)- und (E)-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-ene **28** und **29** erstmals synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Aufgrund der Strukturähnlichkeit zu **20** kann ein ähnliches Thermolyseverhalten erwartet werden. Je nach thermolysiertem Edukt sollten neben anderen Umlagerungsprodukten zu **22** analoge Tricyclen **30** und/oder **31** entstehen.



Aus dem Verhältnis der Thermolyseprodukte **30/31** sollten sich ausgehend von **28** bzw. **29** Aussagen hinsichtlich der Stereochemie der Cycloaddition hypothetischer cis,trans-Achtringzwischenstufen ableiten lassen.

Für eine Diskussion der Energiehyperfläche der beteiligten C_9H_{12} -Isomere waren ihre unbekannten Bildungsenthalpien durch Kraftfeldrechnungen zu ermitteln.

2. Durchführung der Synthesen

2.1. Synthese von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20), (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) und (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (29)

Über die Synthese von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) berichteten wir bereits²³⁾. Zur erneuten Darstellung wählten wir wieder den vielstufigen Reaktionsweg, der sich auch bereits für die Darstellung substituierter Bicyclo[3.2.0]hepten-Gerüste bewährt hatte⁷⁾.

Schlüsselschritt der gewählten Sequenz ist der Aufbau des [4.2.0]-Gerüsts durch photochemische [2+2]-Cycloaddition von trans-Dichlorethen an 2-Cyclohexenon (44). Durch reduktive Enthalogenieierung kann das geschützte Photoaddukt in das bicyclische Octenon 71 überführt werden. Aus diesem in der Literatur bekannten Keton 71²⁵⁾ sollten dann die Zielmoleküle 20, 28 und 29 durch Wittig-Olefinierung zugänglich sein.

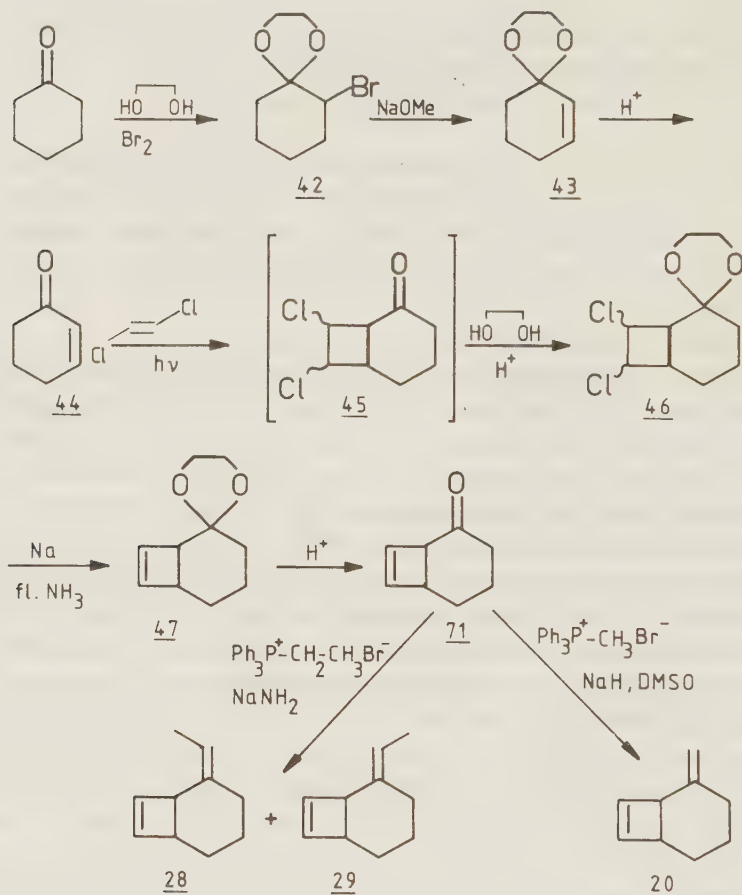
Im nachfolgenden Schema 1 (s. nächste Seite) ist die achtstufige Reaktionsfolge zu den Endverbindungen 20, 28 und 29 skizziert. Für die Darstellung des Cyclohexenons 44 wählten wir den von Garbisch²⁶⁾ beschriebenen dreistufigen Reaktionsweg ausgehend von leicht zugänglichem Cyclohexanon.

Im ersten Reaktionsschritt wurde dieses direkt in Ethylenglykol bromiert. Da sich das entstehende Bromacetal 42 nicht in Ethylenglykol löst, ist die Bildung höher bromierter Produkte nicht zu erwarten²⁶⁾.

Deshalb konnte das Bromacetal 42 mit 85.5 % in guter Ausbeute erhalten werden. Dehydrobromierung mit Natriumethanolat lieferte das Ethylenacetat 43 in 76.5 % Ausbeute als farblose Flüssigkeit. Schütteln mit 3 %iger Schwefelsäure überführte dieses erfolgreich (70.8 % Ausbeute) in das ungesättigte Keton 44.

Enon 44 wurde in Gegenwart eines hauptsächlich aus trans-1,2-Dichlorethen bestehenden trans,cis-Gemisches (62:38) 38 h in einer Quarzapparatur belichtet²⁷⁾. Die Bildung der isomeren bicyclischen Ketone 45 wurde ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der Abnahme der olefinischen Protonen von 44 verfolgt. Nach einem aus Integrationshöhen ermittelten Umsatz von ca. 64 % wurde die Belichtung abgebrochen. Da bekannt ist, daß sich 45 einer Isolierung durch Zerset-

Schema 1 : Syntheseweg von 20, 28 und 29



zung entzieht²⁸⁾, wurde das Rohprodukt direkt durch Umsetzung mit Ethylenglykol in Benzol in Anwesenheit einer Spur Säure in die isomeren bicyclischen Dichloracetale **46** überführt. Ein während der Photolyse bei -14°C unter Schutzgas sich am Photolysegefäßrand absetzender weißer Feststoff konnte NMR-spektroskopisch als reines **45** identifiziert werden, das sich bei Raumtemp. ebenfalls innerhalb von Stunden zersetzte.

Die als hellgelbes Öl anfallenden bicyclischen Dichloracetale **46** wurden anschließend mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak²⁹⁾ reduziert. Das Olefinacetal **47** wurde als farblose Flüssig-

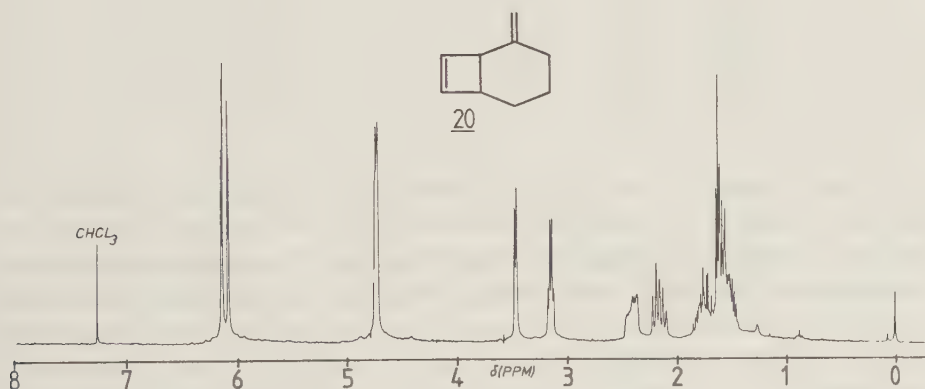
keit, jedoch lediglich in 25 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Cyclohexenon **44**, erhalten.

Behandlung des Ethylenacetals **47** mit verdünnter Schwefelsäure führt in 69.5 % Ausbeute zu dem labilen Bicyclooctenon **71**.

Für die Überführung des Ketons **71** in den angestrebten Kohlenwasserstoff **20** bieten sich eine Reihe von Möglichkeiten an⁴⁰⁾⁴¹⁾. In dieser Arbeit wurde die Wittig-Reaktion nach der Corey-Variante³⁰⁾ mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und DMSO/NaH gewählt. Die Ausbeute an **20** betrug nach PGC-Reinigung 48.5 %, womit sich über den ganzen in Schema 1 skizzierten Reaktionsweg eine Gesamtausbeute von 6.6 % ergab.

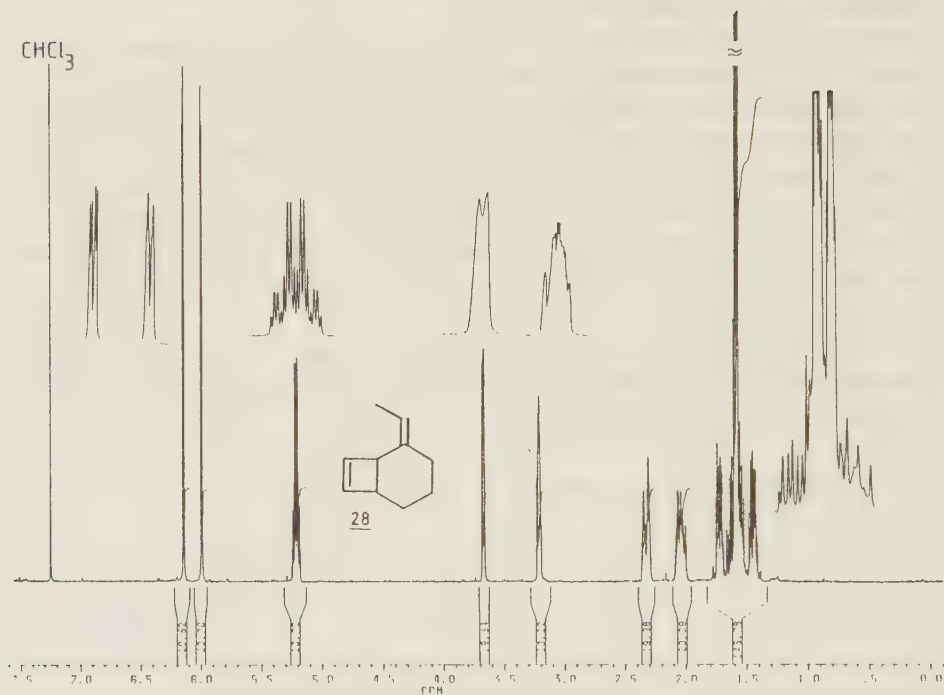
Die spektralen Daten des erhaltenen **20** stimmen mit den für seine Struktur erwarteten und bereits von uns beschrieben²³⁾ überein (¹H-NMR-Spektrum, siehe Abb.1).

Abb.1 : ¹H-NMR-Spektrum von **20** (250 MHz, CDCl₃)



Zur Darstellung der (Z)- bzw. (E)-2-Ethylidene **28** und **29** aus **71** wählten wir eine Variante der "salzfreien" Methode der Wittig-Reaktion mit NaNH₂ als Base⁸⁶⁾ und Propyltriphenylphosphoniumbromid als Olefinierungsreagenz, die eine erwünscht hohe Z-Stereoselektivität bedingen sollte. Das beobachtete, resultierende Z:E-Verhältnis betrug laut AGC 78:22 bei einer Ausbeute von 37.3 % nach PGC-Trennung des Gemisches **28/29**. Eine weitere PGC-Trennung erlaubte die Isolierung von **28** bzw. **29** mit einer jeweils über 99 %igen Isomerenreinheit (¹H-NMR siehe Abb.2 und Abb.3)

Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von **28** (400 MHz, CDCl_3)



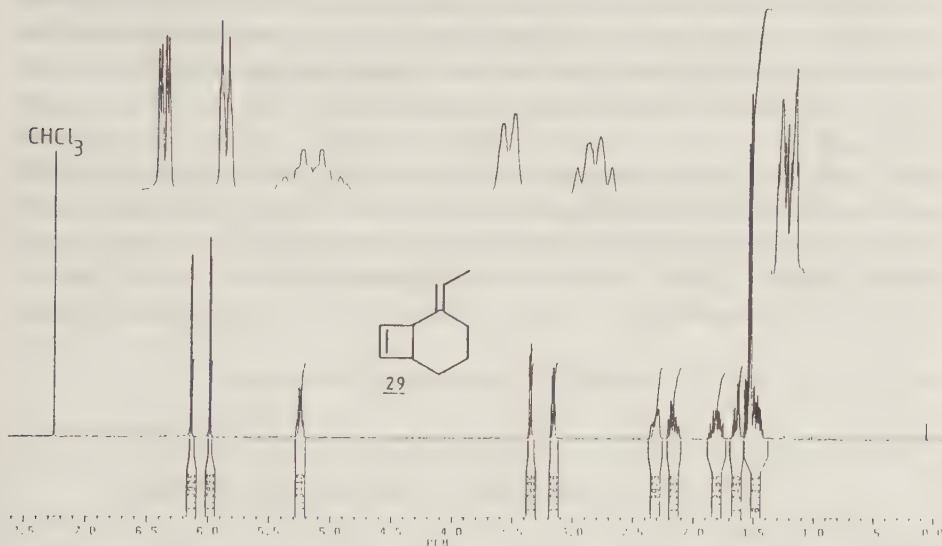
Im ^1H -NMR-Spektrum von **28** findet man im olefinischen Bereich bei 6.00 ppm und 6.14 ppm die Protonen 7- und 8-H mit der für Cyclobutene typischen AB-Kopplung von 2.5-2.8 Hz³³⁾. Eine darüberhinaus auftretende Triplett- bzw. Dublettkopplung von jeweils 1 Hz erlaubt nur in Verbindung mit Doppelresonanzversuchen die Zuordnung zu 7-H und 8-H.

Ein bei 5.20 ppm erscheinendes Quartett-Quartett mit einer 7.0- und 2.5-Hz-Kopplung muß 9-H zugeordnet werden. Die große Kopplung zur Methylgruppe findet sich auch innerhalb des Multipletts bei 1.50-1.68 ppm wieder.

Die kleinere Quartettkopplung resultiert aus der Alkylkopplung zu 1-H und 3-H₂. Einstrahlung eines 2. RF-Feldes bei 3.68 ppm (1-H) vereinfacht das zweifache Quartett zu einem triplettierten Quartett.

Als doppelt allylisches Proton resoniert 1-H (3.68 ppm) bei tieferem Feld als 6-H (3.22 ppm) und erscheint dort als Dublett (4.0 Hz). Doppelresonanzversuche bestätigen die getroffene Zuordnung.

Abb.3 : ^1H -NMR-Spektrum von **29** (400 MHz, CDCl_3)



Im ^1H -NMR-Spektrum von **29** haben die olefinischen Protonen 7-H und 8-H ihre Resonanzlage bei 6.00 und 6.13 ppm und treten dort jeweils als Dubletts (2.8 Hz) auf, wobei beide Signale durch 1 Hz-Kopplungen weiter tripllettiert bzw. dublettiert sind. Die individuelle Zuordnung wurde durch Doppelresonanzversuche erhärtet.

Das Brückenkopfproton 6-H resoniert bei 3.15 ppm. Es ist durch Kopplung mit 5- H_2 und 1-H zum Quartett (4.0 Hz) aufgespalten. Das nur mit 6-H koppelnde Brückenkopfproton 1-H liefert ein Dublett (4.0 Hz) bei 3.33 ppm.

Ein weiteres im olefinischen Bereich resonierendes Proton (5.25 ppm), das dort als tq erscheint, muß 9-H zugeordnet werden. Die Quartettkopplung (7.0 Hz) von 9-H mit 10- H_3 findet sich auch bei einem Dublett (1.53 ppm) innerhalb des Multipletts von 1.42-1.59 ppm. Ein wechselseitiger Wegfall dieser Kopplung bei Doppelresonanzversuchen bestätigt die zugeordneten Positionen der angesprochenen Protonen im Molekül.

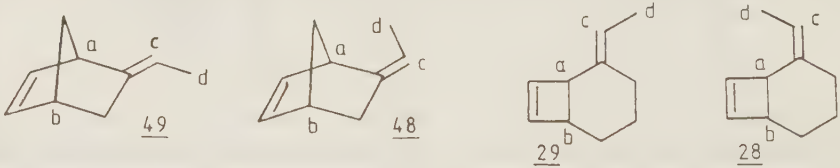
Die Entkopplungsversuche zeigen weiter, daß die kleine Triplettkopplung (2-2.5 Hz) im Signal von 9-H von 3-H₂ herrührt.

Bei Vergleich mit **28** fehlt im Molekül die Kopplung von 1-H mit 9-H oder ist zumindest wesentlich kleiner als 2.5 Hz.

Die ¹³C-NMR-Spektren stehen ebenfalls im Einklang mit den Strukturen von **28** und **29**. Man findet jeweils 10 verschiedene Signale bei den zu erwartenden Resonanzlagen. In der DEPT-Spektren-Folge werden die Signale entsprechend der Erwartung als CH, CH₂- oder CH₃-Gruppe charakterisiert (siehe Exp. Teil).

Die getroffene individuelle Zuordnung der Strukturen zu **28** und **29** kann auch durch den Vergleich von ¹H- und ¹³C-NMR Daten mit denen der bekannten 5-Ethylidenbicyclo[2.2.1]hept-2-ene³⁸⁾ **48** und **49** erhärtet werden. Eine Auswahl an charakteristischen Daten ist in Tab.1 zusammengestellt.

Tab.1 : ¹H- und ¹³C-Daten^{a)} bicyclischer Ethylidene

				
Proton(en) zu	49	48	29	28
a	3.06	3.42	3.33	3.68
b	2.97	2.90	3.15	3.22
c	5.37	5.11	5.25	5.20
d	1.54	1.68	1.53	1.57
C-Atom:				
a	50.3	44.6	49.7	42.8
d	14.8	14.6	12.8	12.8

a) δ[ppm] (CDCl₃, TMS)

Man findet im ¹H-NMR-Spektrum des Z-Isomeren **28** eine beträchtliche paramagnetische Tieffeldverschiebung des bisallylischen Brückenkopfprotons a von δ= 0.35 ppm gegenüber dem entsprechenden

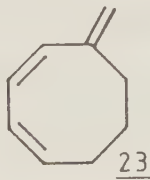
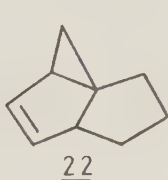
Proton im E-Isomer **29**. Ein völlig analoges Verhalten beobachtet man bei Z-Ethyliden **48**. Dort beträgt die Tieffeldverschiebung des Brückenkopfprotons a gegenüber dem analogen Proton im E-Isomer **49** ebenfalls 0.36 ppm.

Der für die 5-Ethylidene **48** und **49** beobachtete Befund, daß im E-konfigurierten **49** die Methylgruppe d bei höherem und das Vinylproton c bei tieferem Feld erscheint als in **48**, trifft auch für die 2-Ethylidene **28** und **29** zu, kann aber wegen der minimal auftretenden Verschiebungsunterschiede nur als schwaches Indiz für die Richtigkeit der Strukturzuordnung gewertet werden.

Beobachtete man im ^1H -Spektrum der Z-Isomere **28** bzw. **48** gegenüber dem jeweiligen E-Isomer eine paramagnetische Verschiebung der Brückenkopfprotonen a, so sind die Änderungen im ^{13}C -Spektrum entgegengesetzt. Dort führt eine gauche-1,4-Wechselwirkung³⁸⁾ (γ -Effekt⁹⁹⁾) zu einer diamagnetischen Verschiebung des Brückenkopfkohlenstoffs a von 6.9 ppm in **28** bzw. 5.7 ppm in **48**.

2.2 Synthese von (1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (**22**) und 5-Methylen-cycloocta-1,3-dien (**23**)

Zum Beweis ihrer Struktur sollten die Thermolysehauptprodukte von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**20**), der in der Literatur unbekannte Tricyclus **22** und das ebenfalls nicht beschriebene monocyclische Achtringtrien **23** unabhängig dargestellt werden.



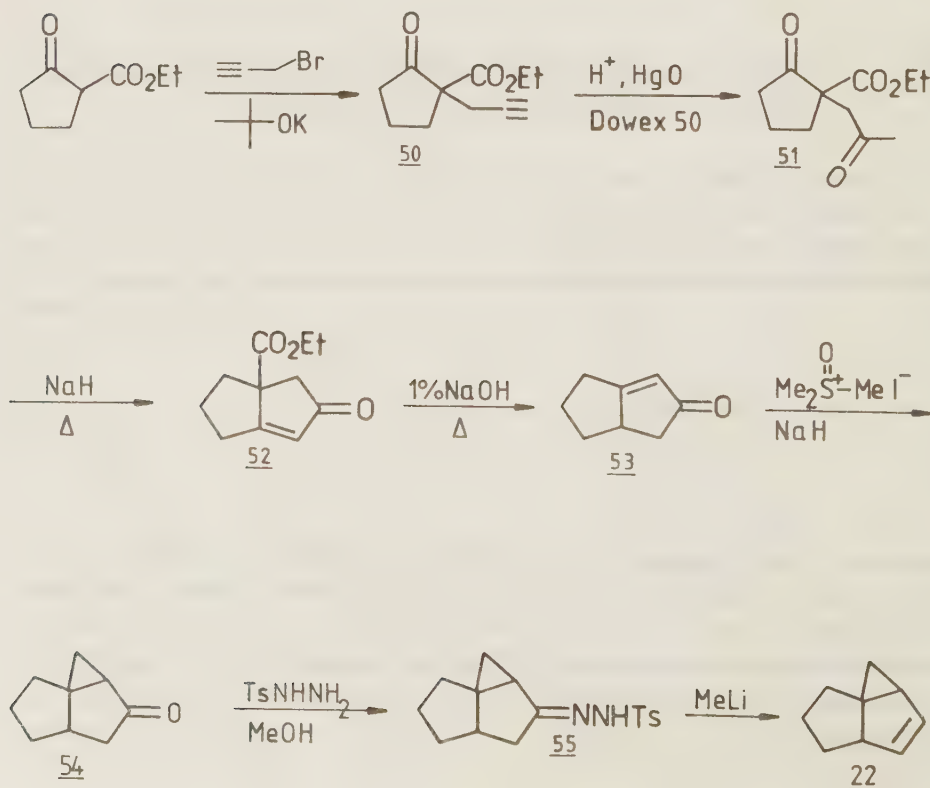
Besonders die Struktur des tricyclischen Kohlenwasserstoffs **22** war auch aus mechanistischer Sicht von besonderem Interesse. Als Identitätsbeweis sollte das unabhängig synthetisierte **22** auch das gleiche Thermolyseverhalten wie aus der Umlagerung von **20** isoliertes **22** zeigen (s. Kap. 6.12).

Eventuell sollten auch aus Synthesevorstufen, in denen das Gerüst von **22** schon determiniert ist, zusätzliche Sicherheit bezüglich der Strukturzuordnung gewonnen werden können.

Im Verlauf der siebenstufigen Synthese zum Tricyclus **22** wurden ausgehend von einem Startmaterial mit einem funktionalisierten Fünfring der noch fehlende Fünfring sowie der Dreiring nacheinander aufgebaut.

Die gesamte Synthesesequenz ist im Schema 2 dargestellt. Als Ausgangsmaterial wählten wir kommerziell erhältlich 2-Ethoxycarbonylcyclopentanon, das durch Umsatz mit in situ generiertem Kalium-tert-butanolat als Base und 3-Brom-1-propin in guter Ausbeute⁶⁷⁾ (70.3 %) in das entsprechende Substitutionsprodukt **50** übergeführt werden konnte.

Schema 2 : Syntheseweg von **22**



Die Hydratation der Dreifachbindung von **50** gelang mittels eines HgO-dotierten⁶⁸⁾, sauren Dowex 50-Harztes. Nach einigen Vorversuchen konnte der Dicarboxylester **51** destillativ in 85.4 % Ausbeute erhalten werden.

Durch basische Aldolkondensation wurde der rohe Ketoester **52** in 59 % Ausbeute zugänglich.

Vorsichtige Verseifung des Esters mit 1 %iger Natronlauge und anschließende thermische Decarboxylierung führten in bestenfalls 71 %iger Ausbeute zum bicyclischen Enon **53**, mit dem der Aufbau des zweiten Fünfrings abgeschlossen war.

Die Doppelbindung des Enon-Strukturelements sollte Angriffspunkt für die nachfolgende Cyclopropanierung sein.

Wir wählten die Methode von Corey und Chaykovsky³⁰⁾, bei der durch Reaktion von einem Äquivalent Dimethyloxosulfoniummethylid mit einem α,β -ungesättigten Keton selektiv das Cyclopropylketon gebildet wird. Eine konkurrierende Addition an die Carbonylgruppe wird nicht beobachtet.

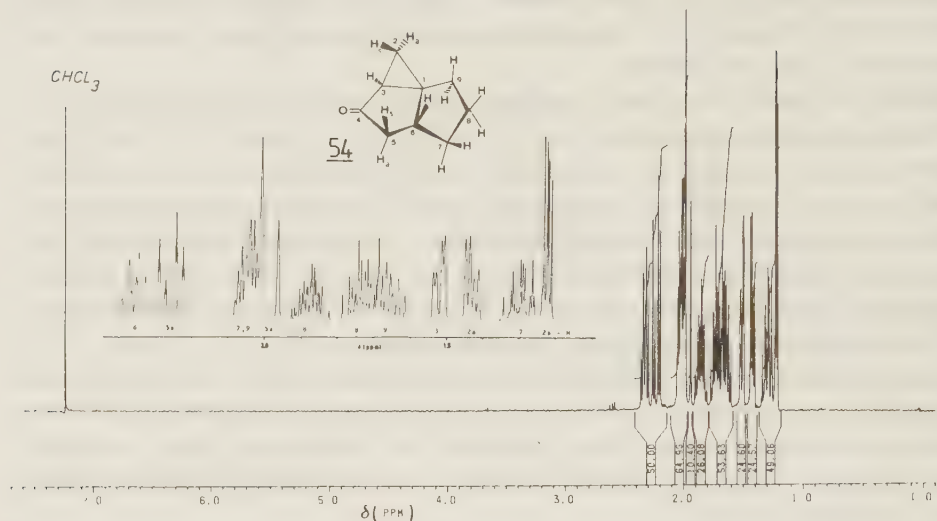
Das in der Literatur nicht beschriebene tricyclische Keton **54** konnte nach HPLC-Reinigung als sehr reiner (99.8 %) weißer Feststoff in 28.7 %iger Ausbeute neben etwa 10 % bicyclischem Ausgangsmaterial erhalten werden. Mit der Bildung von Keton **54** war das Kohlenstoffgerüst des zu synthetisierenden Kohlenwasserstoffs **22** festgelegt. Der Wasserstoff an C₆ sollte zur Referenzbindung C₁-C₂ synständig sein (siehe Schema 2).

Zwar ist prinzipiell die Bildung eines tricyclischen Ketons des Typs **54** mit antiständigem 6-H ausgehend von **53** denkbar, dennoch sollte dessen Bildung aus energetischen Gründen ausgeschlossen sein, da eine Transverknüpfung der beiden Fünfringe resultieren müßte.

Da das [4.3.0.0^{1,3}]-Gerüst des Ketons **54** bis zum Erreichen des Zielmoleküls **22** unverändert bleibt, sollte eine intensive spektroskopische Untersuchung von **54** - auch bezüglich der Stereochemie an C₆ - den Strukturbeweis im Fall von **22** erleichtern.

In seinem ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 4) resoniert bei höchstem Feld (1.23 ppm) das über der Fünfringebeine stehende 2syn-Cyclopropanproton als dublettiertes Dublett.

Neben seiner geminalen Kopplung (4.8 Hz) zu 2a-H, das ebenfalls als dublettiertes Dublett bei 1.43 ppm erscheint, zeigt es eine 3.2 Hz-Kopplung, die als charakteristisch für eine trans-Kopplung

Abb.4: ^1H -NMR-Spektrum von **54** (400 MHz, CDCl_3)

am Cyclopropanring angesehen werden muß³²⁾, und damit das dublettierte Dublett bei 1.50 ppm als 3-H ausweist. Die dort auftretende große Dublettkopplung (9.2 Hz), die sich bei 2a-H wiederfindet, bestätigt die cis-Stellung von 3- und 2a-H, da an substituierten Cyclopropanen J_{cis} größer ist als J_{trans} ³²⁾.

Aufgrund seiner chemischen Verschiebung, seines Kopplungsmusters und seines Verhaltens bei NOE-Differenzexperimenten muß dem Signal bei 2.23 ppm im Erscheinungsbild eines ddt 5 syn-H zugeordnet werden. Eine 18.5 Hz-Dublettkopplung weist es einerseits als Proton einer Methyleneneinheit aus, führt andererseits aber auch zu einem Dublett bei 1.98 ppm (5a-H) mit derselben Kopplung. Eine weitere Dublettkopplung von 5s-H (7.5 Hz) findet sich auch bei seinem Nachbarn 6s-H, das bei tiefstem Feld (2.33 ppm) als dt auftritt, als Triplettkopplung.

Weitere Triplettkopplungspartner dort wie auch bei der Dublettkopplung (10 Hz) ist jeweils eines der C-7 Protonen.

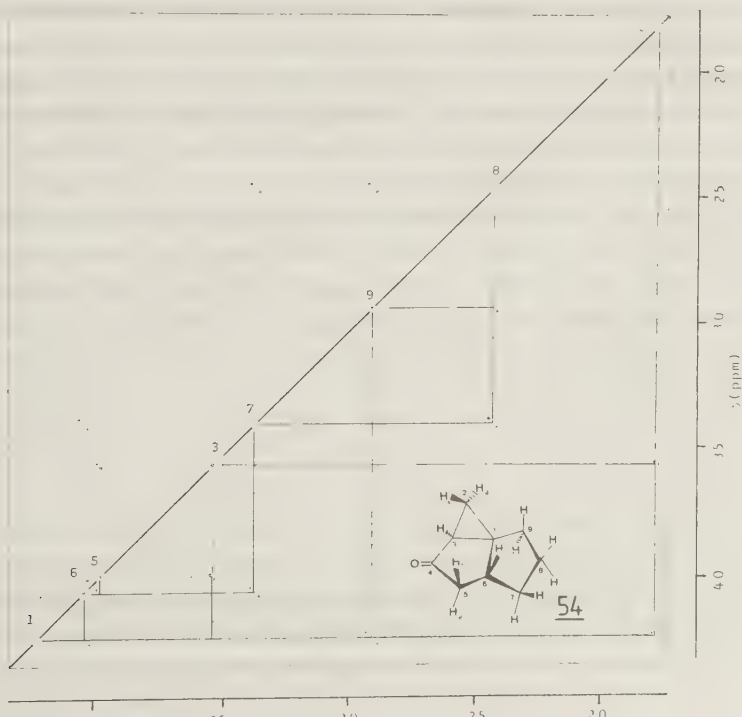
Diese Interpretation wird durch eine Serie von Doppelresonanzexperimenten (s. Kap. 6.3), besonders jedoch von denen bei 5s-H, Hoch- und Tieffeld-7-H durchgeführten, unterstützt.

In seinem $2\text{D-}^1\text{H},^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum korreliert die CH-Gruppe bei tiefstem Feld mit einem Proton bei tiefstem Feld, wodurch die getroffene Zuordnung von 6-H abgesichert wird.

Die syn-Stellung von 6s-H wie auch 5s-H ergibt sich aus NOE-Differenzexperimenten. Da aber alle 12 Protonen von **54** innerhalb von 1.1 ppm resonieren, ergaben sich teilweise Signalüberlagerungen, die die Aufnahme aussagekräftiger NOE-Spektren zunächst vereitelten (Details s. Exp. Teil). Durch Zugabe von Hexafluorbenzol zur chloroformhaltigen NMR-Probe, und der daraus resultierenden geringen paramagnetischen Verschiebung, waren störende Überlagerungen aufgehoben.

Durch Anwendung des NOE-Experiments auf 2s-H zeigte sich eine Signalverstärkung bei 6s-H und 5s-H. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **54** findet man 9 verschiedene Signale bei den in etwa erwarteten Resonanzlagen und mit Multiplizitäten ("gated decoupled" Aufnahmebedingungen), die mit einem tricyclischen $[4.3.0.0^{1,3}]$ -Kohlenstoffgerüst in Einklang zu bringen sind. (Signallagen, Kopplungskonstanten und Zuordnung s. Exp. Teil).

Abb.5: 2D-INADEQUATE-Experiment für das ^{13}C -NMR-Spektrum von **54**. (100.6 MHz, 110 mg (ca. 0.8 mmol) Substanz in ca. 800 μl CDCl_3 , Meßzeit 70 h) (2D-Doppelquantendigramm). Ohne Signal bei $\delta = 214.5$ ppm.



Dennoch wurden in einem weiteren ^{13}C -NMR-Experiment auch die C,C-Konnektivitäten bestimmt.

In einem zweidimensionalen INADEQUATE-Spektrum, dessen Konturdiagramm auf der vorherigen Seite abgebildet ist (siehe auch Legende dort), enthält die Diagonale das eindimensionale ^{13}C -NMR-Spektrum³³⁾.

Die Kreuzsignale *) geben an, welches C-Atom mit welchem verbunden ist. Die aus Abb.5 abzulesenden Konnektivitäten sowie die detaillierten spektroskopischen Untersuchungen an 54 lassen einer alternativen Struktur wenig Raum.

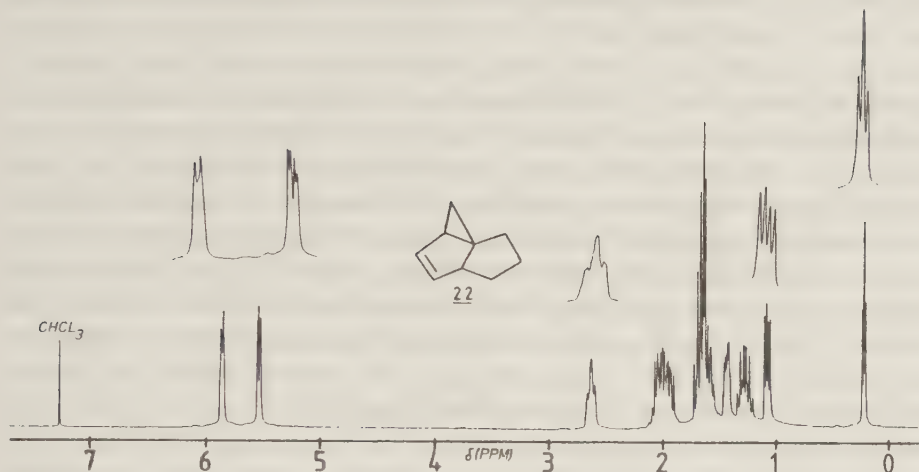
Umsatz von Keton 54 mit gereinigtem Tosylhydrazid in mäßig warmen Methanol lieferte das Tosylhydrazon 55 als weißen Feststoff in 88.7 % Ausbeute. In siedendem Methanol sowie bei Darstellungsvarianten mit salzsaurem oder pyridinhaltigem Methanol erfolgte keine Bildung von 55.

Durch Behandlung von Tosylhydrazon 55 mit 2.2 Moläquivalenten Methyllithium in Ether konnte nach Shapiro³⁴⁾-Reaktion das Synthesziel 22 nach gaschromatographischer Abtrennung in ca. 32 % Ausbeute und einer Reinheit von 97.2 % erreicht werden. Die Gesamtausbeute nach siebenstufiger Synthese belief sich auf ca. 2 %.

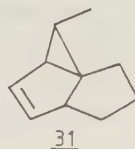
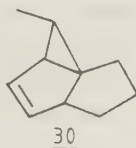
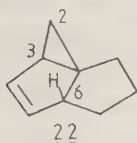
Das synthetisierte 22 zeigte bei gaschromatographischem Retentionszeitenvergleich, bezüglich seines thermischen Umlagerungsverhaltens (s.Kap.3.1.2) sowie in seinem 250 MHz- ^1H -NMR-Spektrum identisches Verhalten im Vergleich mit isoliertem 22 aus der Pyrolyse von 20.

In seinem 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum (Abb.6; 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 22) zeigt 22 bei höchstem Feld (0.19 ppm) für das syn-Proton 2s-H des Cyclopropanrings (syn bezüglich der Fünfringdoppelbindung) ein Triplett, das durch Kopplung mit dem anti-Wasserstoff (3.8 Hz) und 3-H (3.8 Hz) zustande kommt.

*) der fehlende Kreuzpeak der Verknüpfung $\text{C}_1\text{-C}_3$ beruht vermutlich auf einer zu kleinen $^{13}\text{C}_1\text{-}^{13}\text{C}_3$ -Kopplung.

Abb. 6: ^1H -NMR von 22 (250 MHz, CDCl_3)

Der anti-Cyclopropanwasserstoff 2a-H erscheint durch Kopplung mit 3-H (7.8 Hz) und natürlich 2s-H als dublettiertes Dublett bei 1.05 ppm. Bei 1.20-1.30 bzw. 1.36-1.43 ppm findet man jeweils zu einem Proton gehörende isolierte Multipletts, die unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus NOE-Differenzexperimenten s.u. 9s- bzw. 9a-H (s,a bezüglich Dreiring) zugeordnet werden können. Die individuelle Zuordnung der drei bzw. zwei Protonen entsprechenden Multipletts bei 1.52-1.68 ppm und 1.88-2.07 ppm zu 7-8-H₂ und 3-H bleibt unsicher. Durch Vergleich mit den entsprechenden Resonanzlagen in 30 und 31 sollte jedoch dem Hochfeldmultiplett 3-H und 8-H₂ und dem Tiefeldmultiplett 7-H₂ zugeordnet werden.



Die olefinischen Protonen 4-H und 5-H resonieren als dublettierte bzw. triplettierte Dubletts mit einer vicinalen Kopplung von 5.5 Hz bei 5.82 und 5.50 ppm. Die individuelle Zuordnung erfolgte auf der Basis von NOE-Differenzexperimenten an 30 (s. Kap. 6.10).

6s-H von 22 liefert ein Signal bei 2.60 ppm, das am ehesten als Triplet mit Feinkopplungen im Erscheinungsbild eines "quasi-Quartetts" beschrieben werden kann. Die Tripletstruktur (8.2 Hz) kann auf die nahezu gleich großen Kopplungen mit den nicht äquivalenten Protonen der 7-C-Methylengruppe zurückgeführt werden. Die darüberhinaus zu beobachtende "Quartett"-ähnliche Struktur entsteht durch Kopplung (2-2.5 Hz) von 6s-H mit 3,4- und 5-H.

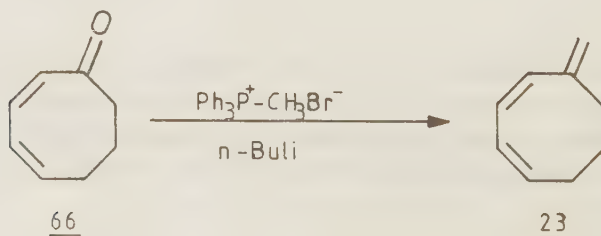
Zur Bestimmung der Stereochemie an C-6 wurden NOE-Differenzexperimente bei 0.19 ppm (2s-H) und 2.60 ppm (6s-H) durchgeführt. Einstrahlung beim Cyclopropanproton bedingt deutlichen NOE bei 6s-H. Gleichzeitig beobachtet man Signalverstärkung bei 1.05 ppm und im Bereich 1.20-1.30 ppm, wodurch die Zuordnung des ersten Signals zu 2a-H weiter abgesichert ist und sich das zweite Signal mit hoher Wahrscheinlichkeit als 9s-H zuordnen läßt.

Strahlt man andererseits bei 2.60 ppm ein, zeigt sich NOE bei 0.19 ppm. Besonders dies wechselseitige Auftreten eines NOE bestätigt die syn-Stellung von 6s-H zum Dreiring in 22.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 22 weist die für ein dissymmetrisches Isomer C_9H_{12} geforderten 9 Signale auf. Nur zwei Resonanzen im olefinischen Bereich bei ca. 133 ppm, die unter "off-resonance"-Bedingungen jeweils als Dubletts auftreten, weisen auf die Gegenwart nur einer disubstituierten Doppelbindung hin. Insbesondere ein Singulett bei 33.91 ppm ist ein Indiz für ein spiro-verknüpftes Kohlenstoffatom, da Signale für Methylgruppen fehlen.

Als weiteres Hauptprodukt der Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) sollte auch 5-Methylen-cycloocta-1,3-dien (23) zur Strukturabsicherung unabhängig hergestellt werden.

Wir nutzten zur Darstellung von 23 2,4-Cyclooctadienon 66, das ebenfalls zur Synthese der isomeren 5-Methylen-13-oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene 24 bzw. 25 benötigt worden war (s. Kap. 6.4).

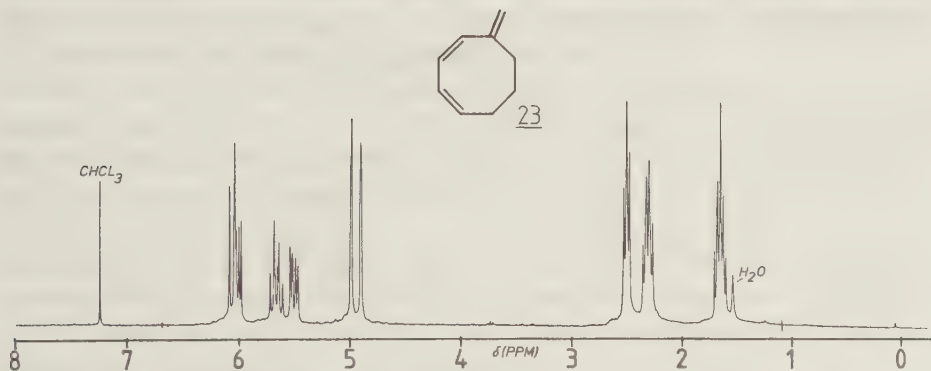


Wittig-Olefinierung mit Methyltriphenylphosphoniumbromid⁸⁴⁾ und *n*-Butyllithium ergab nach gaschromatographischer Reinigung den Acht-ringtrien **23**.

Um die Identität des synthetisierten **23** mit 5-Methylen-cycloocta-1,3-dien zu beweisen, wurde eine Mischung von synthetisiertem und aus der Pyrolyse von *cis*-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en abgetrenntem Material hergestellt und auf zwei langen analytischen Gaschromatographiesäulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Das Chromatogramm wies jeweils nur einen scharfen Substanzpeak auf. Die 80 MHz ^1H -NMR-Spektren von synthetisiertem und aus der Pyrolyse von **20** isoliertem **23** sind deckungsgleich (s. Kap. 6.6.1).

In seinem 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb.7 und vergl. Kap. 6.7) erscheint bei höchstem Feld (1.66 ppm) ein Quintett, was Kopplung gleicher Größe mit vier Nachbarprotonen voraussetzt und deswegen 7- H_2 zugeordnet werden muß. Die Kopplungskonstante beträgt ungefähr 6.3 Hz.

Abb.7 : ^1H -NMR-Spektrum von **23** (250 MHz, CDCl_3)



Diese findet sich bei einem bei tieferem Feld (2.31 ppm) erscheinende, triplettiertem Dublett als Triplettkopplung wieder. Daraus und aus dem Vorhandensein der Dublett kopplung (7.9 Hz mit 1-H) muß dieses Signal 8- H_2 zugeordnet werden und nicht den Methylenprotonen an 6-C, die nur als Triplet ebenfalls mit einer Kopplung von 6.3 Hz bei 2.50 ppm zu finden sind.

Die bei 4.91 bzw. 4.99 ppm erscheinenden leicht verbreiterten Singulets können den Resonanzen der exocyclischen Methylengruppe (9-H₂) zugeordnet werden.

Auch die jetzt noch verbleibenden olefinischen Protonen 1-H und 4-H können eindeutig zugeordnet werden. Die für 8-H₂ gemessene Dublettkopplung von 7.9 Hz findet sich nur bei einem Signal bei 5.66 ppm als Triplettkopplung wieder und kann daher 1-H zugeordnet werden. Die darüberhinaus auftretende Dublettkopplung von 11.1 Hz, die 1-H als triplettiertes Dublett erscheinen läßt, findet sich bei einem dublettierten Dublett bei 6.02 ppm als große Kopplung wieder. Dies rechtfertigt die Zuordnung zu 2-H. Die dort vorhandene kleine Dublettkopplung von 5.2 Hz findet sich bei dem ebenfalls als dublettiertes Dublett erscheinenden Signal bei 5.51 ppm als kleine Kopplung wieder. Dieses Signal kann daher 3-H von 23 zugeordnet werden. Die Resonanz von 4-H sollte nur durch eine größere Kopplung mit 3-H zu einem Dublett aufgespalten sein. Man findet als letztes zuzuordnendes Signal in der Tat ein Dublett bei tiefstem Feld (6.07 ppm) mit einer Kopplungskonstanten von 12.0 Hz. Diese vicinale Kopplung findet sich ebenfalls als große Dublettkopplung bei dem Signal wieder, das bereits 3-H zugeordnet wurde. Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt die für 23 getroffene Strukturzuordnung durch seine Signallagen und Linienmultiplizitäten unter "off-resonance"-Bedingungen.

2.3 Synthese von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (24) und 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (25)

Die einfachste Möglichkeit zum Einstieg in das tricyclische [8.2.1.0^{2,9}]-System schien uns die Cycloaddition von Furan an die reaktivere trans-Doppelbindung von photolytisch aus kommerziellem cis,cis-Cycloocta-1,3-dien (COD) generiertem cis,trans-Cycloocta-1,3-dien zu sein.

Die resultierenden zwei isomeren Addukte (Syntheseweg s. Schema 3) hätten bereits die essentiell wichtige Trans-Anordnung der Achtringe aufzuweisen.

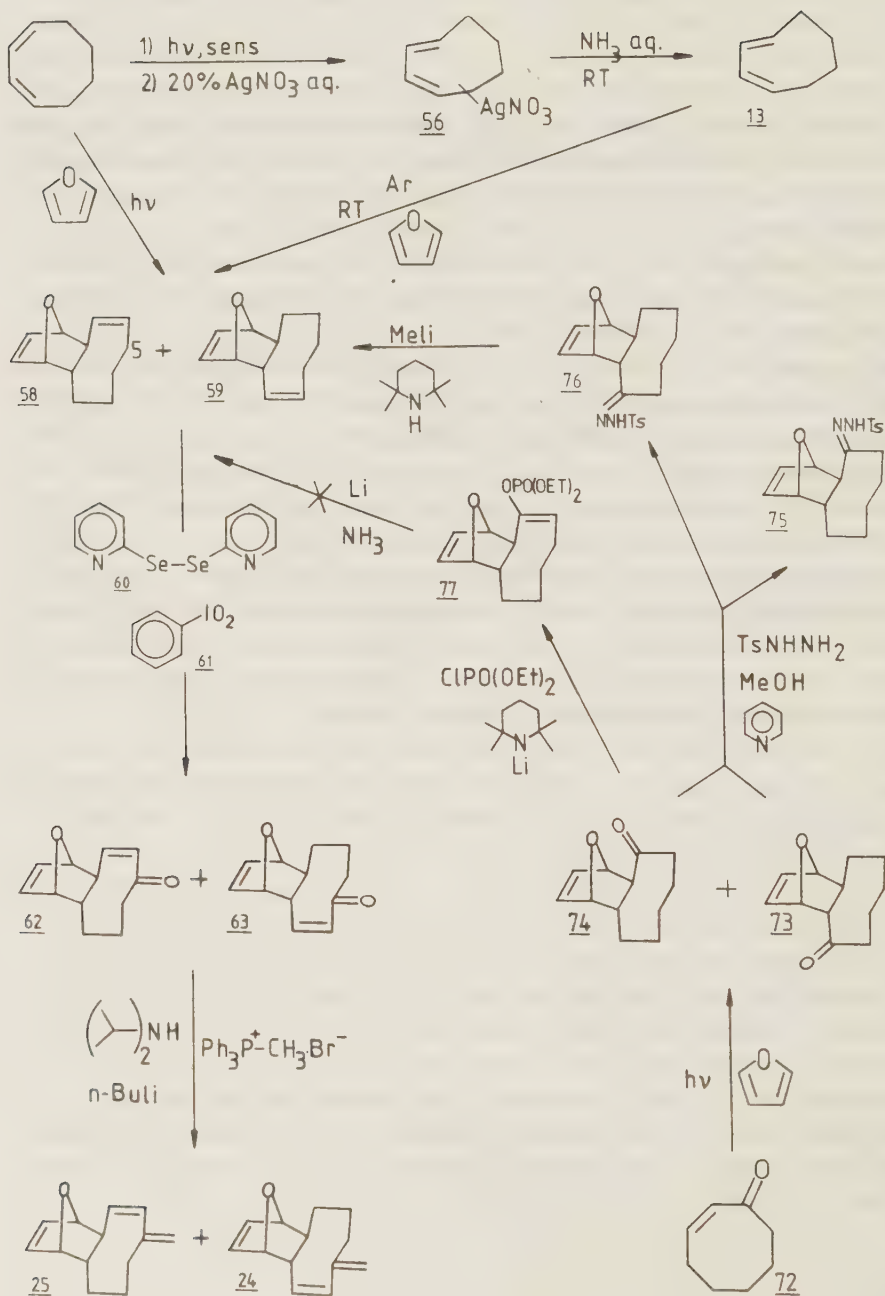
Abschließende Funktionalisierung der Allylposition der endocyclischen Achtringdoppelbindung sollte letztendlich zu der exo-Methylengruppe der Zielmoleküle 24 und 25 führen.

Direkte Bestrahlung³⁶⁾ von COD in Furan lieferte auch bei nicht allzuhoher Erwartung bezüglich der Ausbeute die isomeren tricyclischen Olefine 58 und 59 nach Isolierung nur zu 3.2 %. Trotz leichter Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien war diese Ausbeute zu gering, zumal sich bei normalem Reinigungsaufwand ein Restanteil an COD nicht vermeiden ließ, der aufgrund der geplanten Einführung eines Substituenten in die C-5 Position von 58 und 59 zu unerwünschten Nebenprodukten geführt hätte.

Deshalb entschlossen wir uns einen längeren Syntheseweg in Kauf zu nehmen und dabei 58 und 59 getrennt herzustellen, da Vorversuche bereits gezeigt hatten, daß die Trennung der isomeren Olefine sich als problematisch erweisen würde.

Ausgehend von Cyclooctenon 72, das selbst in 51 %iger Ausbeute nach Literaturvorschriften²⁶⁾⁹¹⁾ in drei Schritten aus Cyclooctanon zugänglich war, erhielten wir durch Belichtung⁹⁰⁾ in reinem Furan die isomeren Cycloadditionsprodukte von diesem an die trans-Enondoppelbindung. Die aus dieser Belichtungs-Aufwärm-Prozedur⁹⁰⁾ hervorgehenden, in der Literatur nicht beschriebenen Ketone 73 und 74 bildeten sich in äquivalenten Mengen (50.4 % Ausb.) und waren durch HPLC leicht voneinander und vom Ausgangsmaterial 72 abzutrennen.

Schema 3: Synthese von 24 und 25



Nur durch Umsetzung der getrennten Ketone 73 und 74 mit Tosylhydrazid in pyridinhaltigem Methanol waren die labilen Tosylhydrazone 75 und 76 in 52.7 bzw. 66.9 % Ausbeute zugänglich.

Alle Versuche, die Hydrazone 75 bzw. 76 durch Shapiro-Reaktion⁷¹⁾ mit Methyllithium als Base in die tricyclischen Furanaddukte 58 bzw. 59 zu überführen, schlugen fehl.

Lediglich eine Variante der Shapiro-Reaktion nach Meinwald und Gream⁹²⁾ mit Lithium-2,2,6,6-tetra-methylpiperidid als Base durchgeführt an 76 ergab je nach Reaktionsbedingungen einen Anteil von 14-25 % an 59 zusammen mit einer größeren Zahl (ca. 4-6) von Nebenprodukten.

Da bei diesem Reaktionsschritt neben einer geringeren Ausbeute noch die Erschwernis einer Produktreinigung auftrat, mußte die Synthese zur getrennten Darstellung von 58 und 59 über die Hydrazone 75 und 76 vernünftigerweise aufgegeben werden.

Dennoch sollte auf der Basis bisher geleisteter Synthesearbeit versucht werden, direkt von der Ketovorstufe 74 ausgehend über ein Enolphosphat 77⁹³⁾ nach Reduktion^{93c)} mit Lithium in flüssigem Ammoniak das Furanaddukt 58 zu erreichen.

Die Umsetzung des Enolphosphats zu 58 gelang jedoch nicht. Die Analyse zeigte nur Produkte mit längerer Retentionszeit und das ¹H-NMR-Spektrum wies die typischen Signale des Furansystems nicht mehr auf.

Als weitere Zugriffsmöglichkeit auf die Olefine 58 und 59 und letztendlich erfolgreiche Methode, bot sich noch eine von Liu¹⁷⁾ beschriebene Synthesesequenz an, bei der zunächst durch sensibilisierte Bestrahlung von COD in einem inerten Solvens bei Raumtemp. cis,trans-Cycloocta-1,3-dien (13) generiert wird und dies dann bei 0 °C als Silbernitratkomplex abgefangen werden kann. Der durch Umkristallisation zu reinigende Komplex 56 war in unseren Händen in 31.1 % zugänglich.

Die aus dem Komplex 56 durch Behandlung mit wäßriger Ammoniaklösung fast quantitativ verlaufende Freisetzung von 13 bietet die Möglichkeit, eine hinreichend große Menge zu isolieren, um in der nachfolgenden Cycloaddition von Furan an die reaktive trans-Doppelbindung in 13 die isomeren Addukte 58 und 59 in akzeptabler Ausbeute und auch Reinheit zu erreichen.

Tatsächlich gelang es ausgehend von 13 die Isomeren 58 und 59 nach säulenchromatographischer Aufbereitung in 45.8 % Ausbeute oh-

ne nennenswerten Nebenprodukte zu synthetisieren. Limitierender Faktor des letzten Reaktionsschritts war, daß die Reaktionstemperatur der Diels-Alder Reaktion nicht wesentlich über Raumtemp. angehoben werden konnte, ohne daß im Gaschromatogramm sonst nur sehr untergeordnet zu beobachtende Produkte an Bedeutung gewannen. So mußte für die Cycloaddition eine Reaktionszeit von bis zu 260 h hingenommen werden.

Letztendlich waren **58** und **59** in 16.2 % Ausbeute bezogen auf COD zugänglich, was immerhin eine fast Verhundertfachung der Ausbeute verglichen mit den angeführten alternativen Synthesemöglichkeiten bedeutet.

Durch zweimalige gaschromatographische Trennung konnten die als 1:1 Isomerengemisch anfallenden ungesättigten Furanaddukte für analytische Zwecke jeweils in einer Reinheit von 99.9 % erhalten werden. Eine vergleichende Diskussion der spektralen Daten findet sich am Ende dieses Kapitels ($^1\text{H-NMR}$ von **58** und **59** s. Abb.8 u.9).

Abb. 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **58** (400 MHz, CDCl_3)

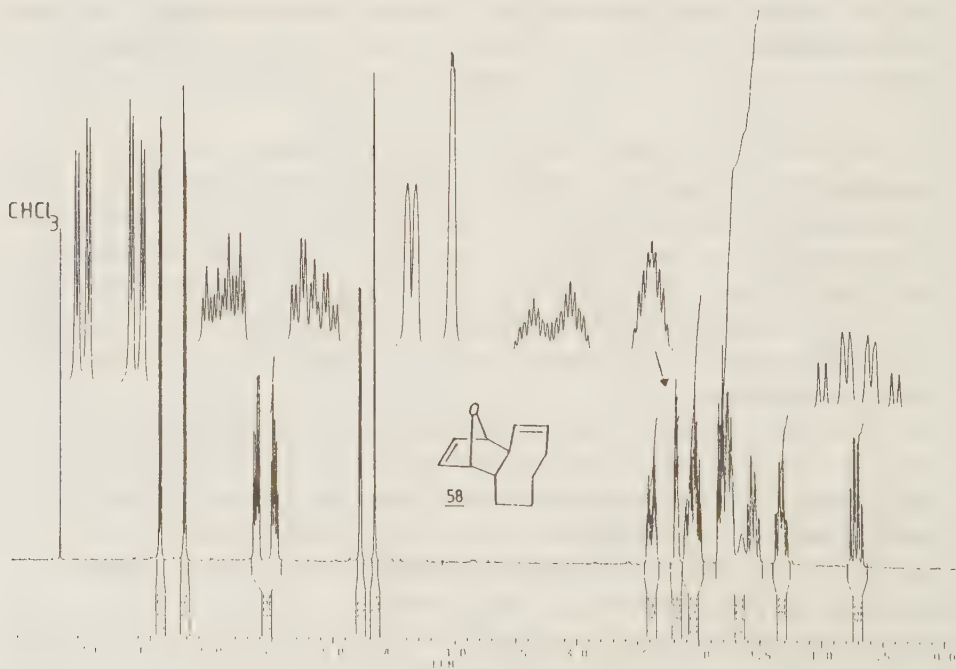
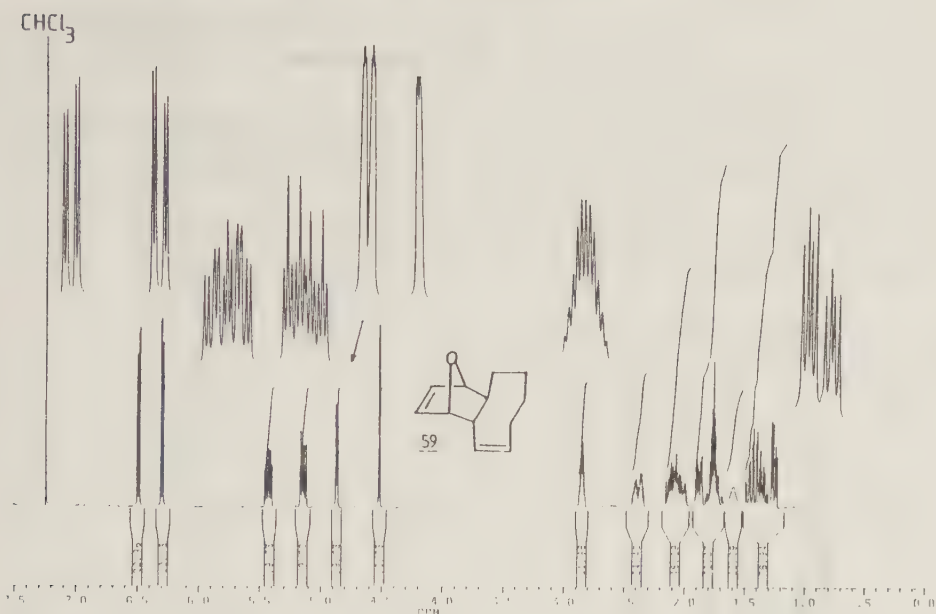


Abb.9: ^1H -NMR-Spektrum von **59** (400 MHz, CDCl_3)

Im nächsten Syntheseschritt sollte unter Erhalt des $[8.2.1.0^{2,9}]$ -Gerüsts mit transverknüpftem Achtring die 5-Position in diesem mit einem Substituenten versehen werden, der den sukzessiven Umbzw. Abbau in die Exomethylengruppe der Endverbindungen **24** und **25** gestattete.

Doch weder die geplante Bromierung dieser Position mit N-Bromsuccinimid unter Dibenzoylperoxidkatalyse⁷⁹⁾, die über die entsprechenden Alkohole und nachfolgender Oxidation in die isomeren Ketone **62** und **63** führen sollte, noch die ansonsten erfolgreich verlaufende direkte Oxidation eines Olefins in ein Enon-Strukturelement mit Chromhexacarbonyl und t-Butylhydroperoxid in Acetonitril⁸⁹⁾ waren im Fall der Umsetzung des Gemisches **58/59** erfolgreich. Erst die kürzlich von Barton und Crick⁷⁶⁾ vorgestellte Oxidationsmethode mit 2,2'-Dipyridyldiselenid (**60**) und Iodoxybenzol (**61**) erlaubte die direkte Umwandlung von **58/59** in die bislang unbekannten tricyclischen Ketone **62** und **63** mit einer Ausbeute von immerhin 66 %. Die Reagentien **60** bzw. **61** wurden nach Literaturvorschriften einmal aus 2-Brompyridin und Natriumborarat mit anschließender Oxida-

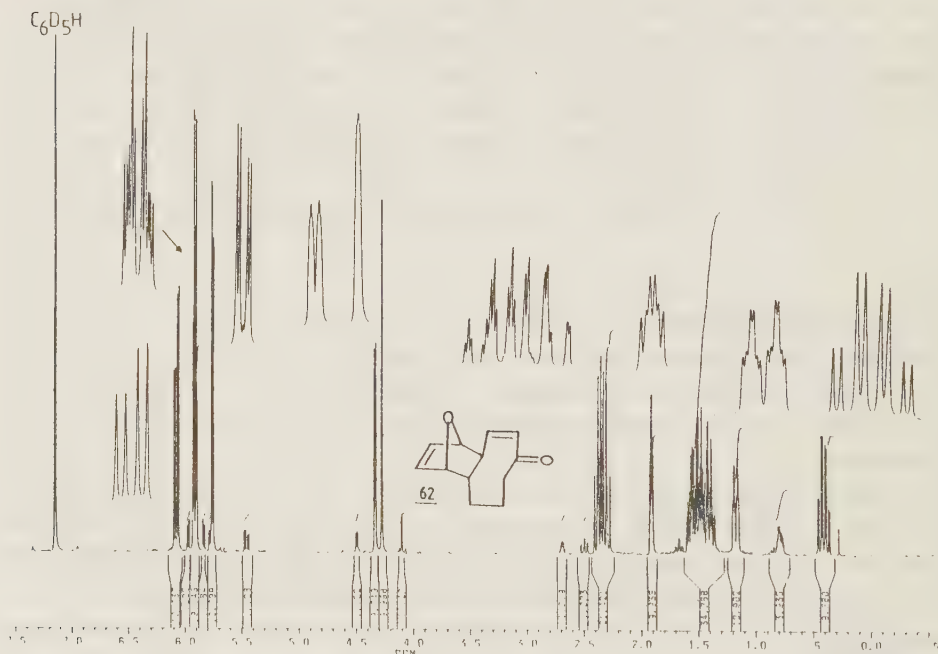
tion^{76b)} zum anderen aus Iodbenzol durch Natriumhypochloridoxidation⁷⁷⁾ dargestellt.

Der Versuch die isomeren Ketone **62** und **63** in präparativem Maßstab zu trennen, wurde aufgrund der sich ergebenden Trennprobleme auf den analytischen reduziert.

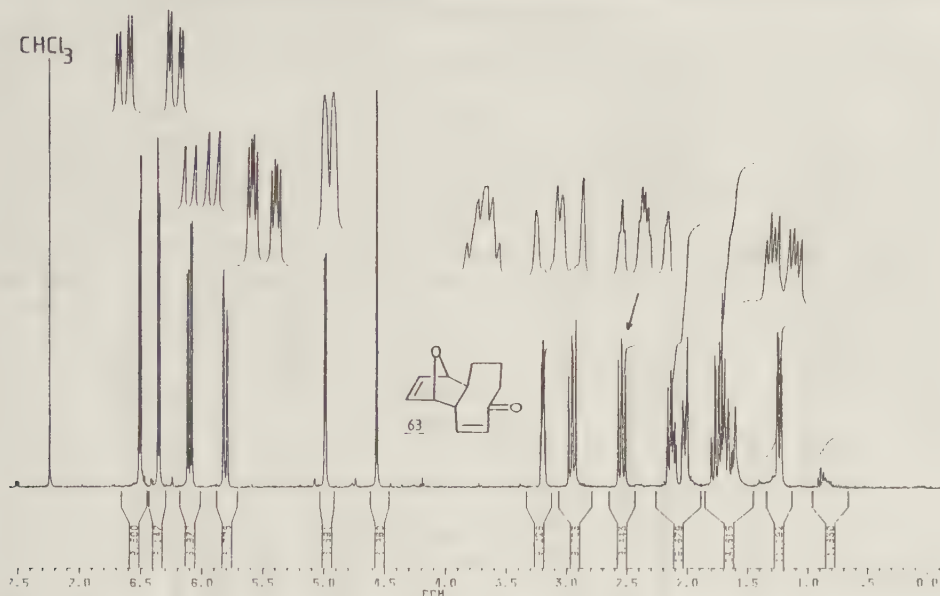
Durch zweimalige HPLC-Trennung nach säulenchromatographischer Vorreinigung wurden die Isomere **63** und **62** in 98.5 % bzw. 90.5 % Reinheit erhalten.

Alle spektralen Daten sind mit den zugeordneten Strukturen in Einklang (¹H-NMR von **62** und **63** s. Abb.10 und Abb.11).

Abb.10: ¹H-NMR-Spektrum von **62** (400 MHz, C₆D₆)



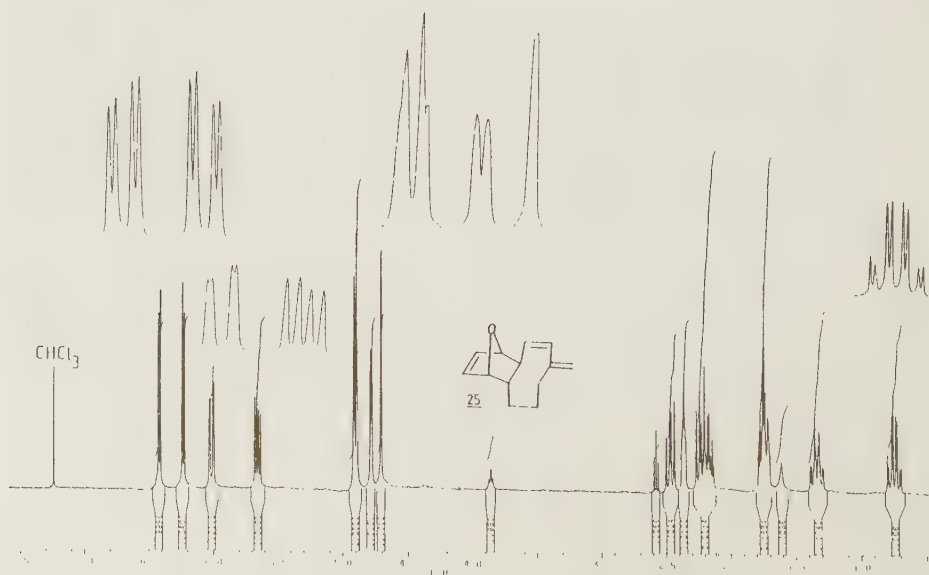
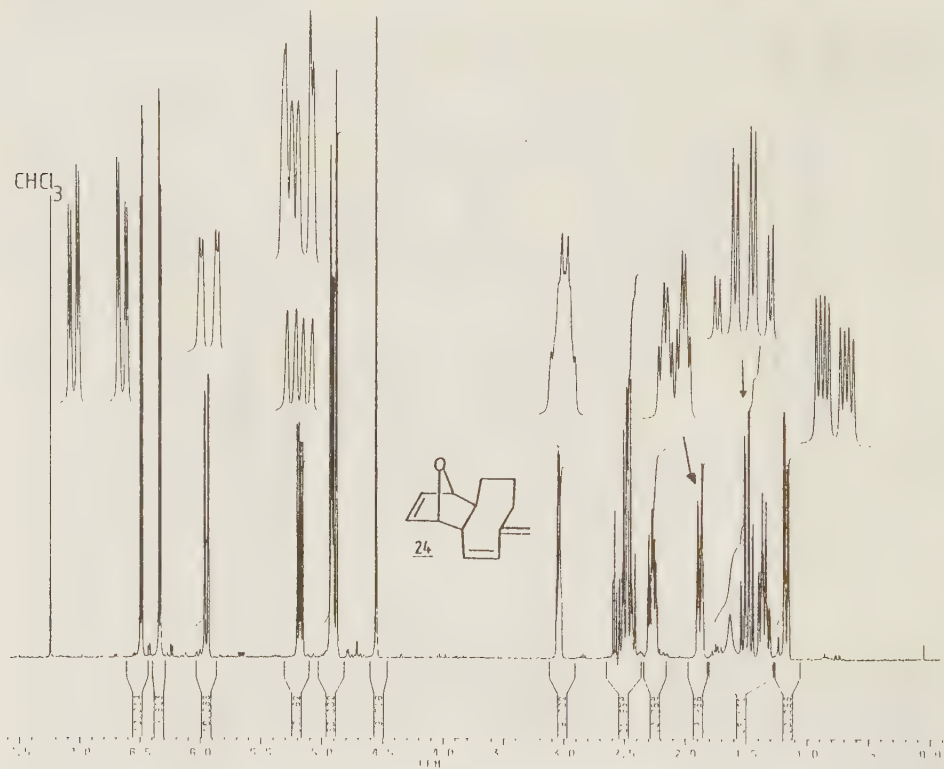
Eine vergleichende Diskussion strukturrelevanter ¹H- und ¹³C-NMR-Daten findet sich am Ende dieses Kapitels (weitere Details der Zuordnung s. Exp. Teil).

Abb.11: ^1H -NMR-Spektrum von **63** (400 MHz, CDCl_3)

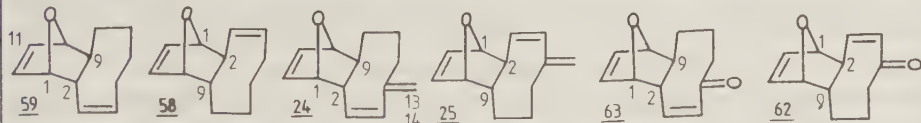
Die Umsetzung des Ketongemisches **62/63** in die Zielmoleküle **24** und **25** erfolgte analog einer 1985 von Potthoff und Breitmeier⁷⁸⁾ publizierten Wittig-Olefinierungsvariante, die die erfolgreiche Umwandlung von 3-Ethoxyacroleinen in 1-Ethoxy-1,3-butadiene gestattet.

Generierung des Ylids aus der Phosphonium-Salz-Vorstufe mit Lithiumdiisopropylamid als Base in Tetrahydrofuran lieferte die Furanaddukte **24** und **25** in 33 %iger Ausbeute als 1:1 Gemisch. Auch wenn sich die Ausbeute nach zweimaliger PGC-Trennung auf 24 % reduzierte, konnten die Endverbindungen in jeweils 99.9 %iger Reinheit erhalten werden (^1H -NMR-Spektren von **24** und **25**, s. Abb. 12 und Abb. 13, nächste Seite). Wichtige Details ihrer Strukturzuordnung werden nachfolgend diskutiert (weitere Details, s. Exp. Teil).

Die tricyclischen Furanaddukte **58**, **59**, **24**, **25**, **62** und **63** zeigen in ihren 400 MHz ^1H -NMR-Spektren bezüglich der Transanordnung der Achtringe ein konsistentes Verhalten. Die strukturelevanten chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Weitere chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten sowie Details der Strukturzuordnung siehe im Exp. Teil.

Abb.12 und 13: ^1H -NMR-Spektren von 24 und 25 (400 MHz, CDCl_3)

Tab.2: Strukturelevante chemische Verschiebungen ^{a)} der 13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene



Proton	59	58	24	25	63	62 ^{b)}
2-H	2.85	2.18	3.05	2.38	3.20	1.92
9-H	1.26	1.70- 1.85(3H) ^{c)}	1.18	1.70- 1.80(2H)	1.23	1.35- 1.61(3H)
1-H	4.88	4.65	4.85- 4.96(3H)	4.72	4.99	4.28
10-H	4.52	4.78	4.56	4.79	4.58	4.34
3-H	5.15	5.63	5.18	5.67	6.10	6.08
4-H	5.45	5.48	5.96	6.02	5.80	5.90(2H)
11-H	6.50	6.22	6.48	6.22	6.50	5.77
12-H	6.30	6.43	6.33	6.42	6.36	5.90(2H)
13,14-H	-	-	4.85- 4.96(3H)	4.90	-	-

a) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) bis auf ^{b)} C₆D₆

c) Lage innerhalb eines Multipletts mit angegebener Protonenzahl

Die Transverknüpfung der Achtringe in den Addukten kann durch das Kopplungsverhalten der Protonen 1- und 2-H sowie 9- und 10-H eindeutig belegt werden.

In den Addukten 59, 24 und 63, in denen 2-H die exo-Position einnimmt, beobachtet man den Brückenkopf 1-H als Dublett mit einer charakteristischen Kopplung von 4.5 Hz, die den beiden koppelnden Protonen damit einen Diederwinkel von ca. 45-50 ° bescheinigt.

Die einen Diederwinkel von ca. 90 ° bildenden Protonen 9endo-H und 10-H koppeln nicht miteinander.

In den Addukten 58, 25 und 62 mit einem jeweiligen 9exo-H ist 10-H dublettiert (4.5 Hz) und 1-H erscheint als Singulett.

Dies spezifische Kopplungsverhalten zeigen alle angeführten Verbindungen auch in ihren COSY-Spektren. Daß jeweils nur ein Brückenwasserstoff mit dem benachbarten nicht-olefinischen Wasserstoff

koppelt, ist auch bei anderen trans-Cycloalken-Furan-Addukten beobachtet worden²⁴⁾³⁵⁾.

Zur jeweiligen Unterscheidung der Isomerenpaare 58/59, 24/25 und 62/63 konnte u.a. die Tatsache ausgenutzt werden, daß exo-Protonen im [2.2.1]-Gerüst, das ja als Teilstruktur in den diskutierten Tricyclen enthalten ist, im Verhältnis zu endo-Wasserstoffen eine signifikante Tieffeldverschiebung erfahren³⁷⁾.

Unter Berücksichtigung des teilweise nivellierenden Effekts einer konjugierten En-, Dien-, bzw. Enon-Untereinheit des Achtrings konnte in unseren Verbindungen eine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Bei den Verbindungen 59, 24 und 63 addiert sich zu der Tieffeldverschiebung der exo-Protonen diejenige, die aus der Konjugation mit jeweils einer bzw. zwei Doppelbindungen oder einem Enon resultiert, so daß in diesen Verbindungen der exo-endo Verschiebungsunterschied größer ausfallen sollte als bei 58, 25 und 62, bei denen das hochfeldverschobene endo-Proton nun die aus einer Konjugation resultierende Tieffeldverschiebung erfährt, und damit seinen exo-endo Verschiebungsunterschied verkleinert.

Tab. 3: Differenz d. Verschiebung von exo- und endo Protonen in Furanaddukten

$\Delta\delta(\text{exo-endo})$ v. 59 in ppm	24	63	58	25	62
1.59	1.87	1.97	0.41*	0.63*	0.44*

* Näherungswerte, da Protonen innerhalb eines Multipletts liegen.
Es sind Absolutwerte angegeben.

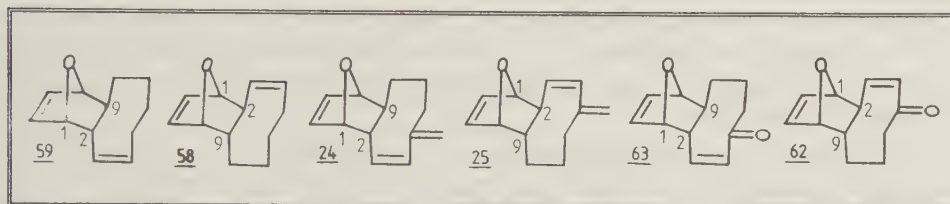
Die in obiger Tabelle aufgeführten Werte zeigen die erwarteten Unterschiede in den exo-endo-Verschiebungsverhältnissen und bestätigen durch ihre Konsistenz die Richtigkeit der getroffenen Zuordnungen.

Zum Beispiel kann das Molekül mit einem exo-endo-Unterschied von 1.59 ppm im Vergleich zu einem mit 0.41 ppm nur der Struktur 59 zugeordnet werden.

Allen Verbindungen gemeinsam, sowohl in ihren Protonen- wie auch Kohlenstoffspektren (Daten s. Tab.4) ist, daß bei anti-Stellung

der 13-oxa-Brücke zur C₂-C₃-Bindung 12-H bei höherem Feld resoniert als 11-H und vice versa.

Tab.4: ¹³C-NMR-Daten^{a)} der 13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene



δ [ppm] Kohlen- stoff	59	58	24	25	63	62 ^{b)}
C-1	81.02	84.27	81.00	84.51	80.55	84.43
C-2	43.29	42.65	44.05	43.36	46.06	45.39
C-3	128.72	132.11	129.43	133.54	143.38	148.02
C-4	130.34	129.38	132.58	131.93	132.22	131.99
C-5	31.76	31.81	148.60	148.63	206.38	203.80
C-6	24.71	24.75	33.14	32.97	41.57	41.28
C-7	30.37	30.17	30.38	30.18	24.53	24.74
C-8	33.67	30.77	34.02	31.02	34.73	31.91
C-9	51.34	50.22	51.54	50.04	50.35	49.29
C-10	84.52	81.58	84.67	81.64	84.98	81.53
C-11	138.16	132.39	138.24	132.60	138.69	132.94
C-12	131.70	136.83	131.66	136.67	131.72	136.52
C-13	-	-	119.52	119.31	-	-

a) 100.6 MHz, CDCl₃ bis auf b) C₆D₆

Während in den ¹H-NMR-Spektren der Verschiebungsunterschied mit (0.1-0.2 ppm) gering ausfällt, beträgt er in den ¹³C-NMR-Spektren bei anti- ca. 6.5-7.0 ppm und bei syn-Stellung ca. 3.5-4.5 ppm, als Ausdruck einer generell höheren Empfindlichkeit gegenüber Strukturveränderungen.

Alle in Tab.4 aufgeführten Daten der ¹³C-NMR-Spektren stehen mit ihren Strukturen in Einklang und zeigen auch untereinander ein konsistentes Verhalten.

In der DEPT-Spektrenfolge erscheinen die jeweiligen Signale entsprechend der getroffenen Zuordnung als CH- oder CH₂-Gruppe.

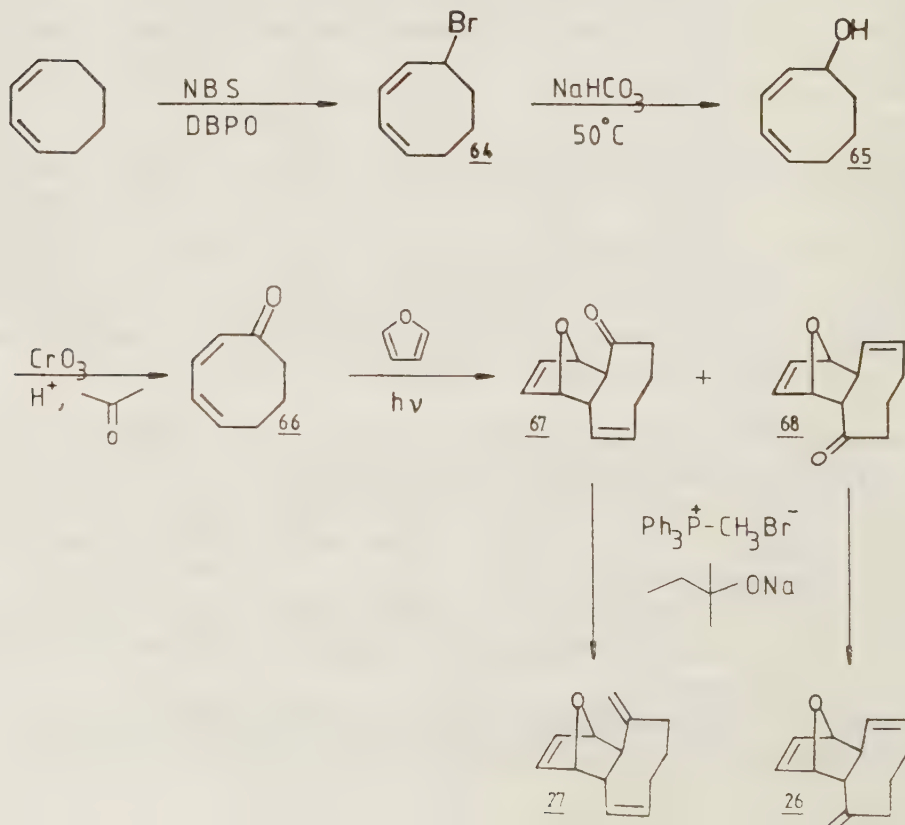
2.4 Synthese von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo-[8.2.1.9^{2,9}]trideca-3,11-dien (27) und 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (26)

Als geradezu idealer Zugang zu den bisher in der Literatur unbekannten isomeren tricyclischen Olefinen 26 und 27, die formal das Cycloadditionsprodukt eines 5-Methylen-cycloocta-1,3-diens mit zentraler trans-Doppelbindung an Furan darstellen, boten sich die von Cantrell und Solomon^{79c)} erstmals beschriebenen Ketone 67 und 68 an, da dort bereits die geforderte Transanordnung des Achtrings gewährleistet ist.

Durch einen weiteren Syntheseschritt sollten die Zielmoleküle 26 und 27 sicherlich mit einer literaturbekannten Olefinierungsmethode⁴⁰⁾⁴¹⁾⁸³⁾ zugänglich sein.

Der Syntheseweg zu den Verbindungen 26 und 27 ist in Schema 4 skizziert.

Schema 4 : Syntheseweg zu 26 und 27



Ausgehend von Cycloocta-1,3-dien (COD) erhielten wir durch Bromierung in Allylposition mit N-Bromsuccinimid und Benzoylperoxid⁷⁹⁾ das Bromid **64** in 32.4 %iger Ausbeute.

Alternativ zur Literatursynthese wählten wir nicht den Umweg über das aus der Umsetzung mit AgNO₃ resultierende 5-Acetoxy-cycloocta-1,3-dien, das dann durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion zum Alkohol **65** führt, sondern erhielten diesen durch direkte Umsetzung⁸⁰⁾ mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat bei 50 °C aus **64** in 84 %iger Ausbeute.

Anschließende Jones-Oxidation überführte den Alkohol **65** in das Cyclooctadienon **66** in 33 %iger Ausbeute.

Durch Bestrahlung des Dienons **66** in reinem Furan konnte das intermediär photolytisch gebildete Trans-Enon durch Cycloaddition abgefangen werden. Die Isomeren **67** bzw. **68** wurden im Verhältnis 44 zu 56 gebildet und fielen nach Trennung durch HPLC zu 12.6 % bzw. 21.6 % als weiße Feststoffe an. Ein Trennproblem wie im Fall der isomeren Ketone **62** und **63** bestand nicht. Da die Furanaddukte **67** und **68** nur als Gemisch beschrieben und keine detaillierten spektralen Daten angeführt sind^{79c)}, sollen die NMR-Spektren der getrennten hochreinen Isomere (s. Abb.14 u.15) abgebildet und am Ende dieses Kapitels vergleichend diskutiert werden.

Die nun getrennt vorliegenden Ketone **67** und **68** sollten einzeln durch Wittig-Olefinierung in die methylen-substituierten Zielverbindungen **27** und **26** übergeführt werden.

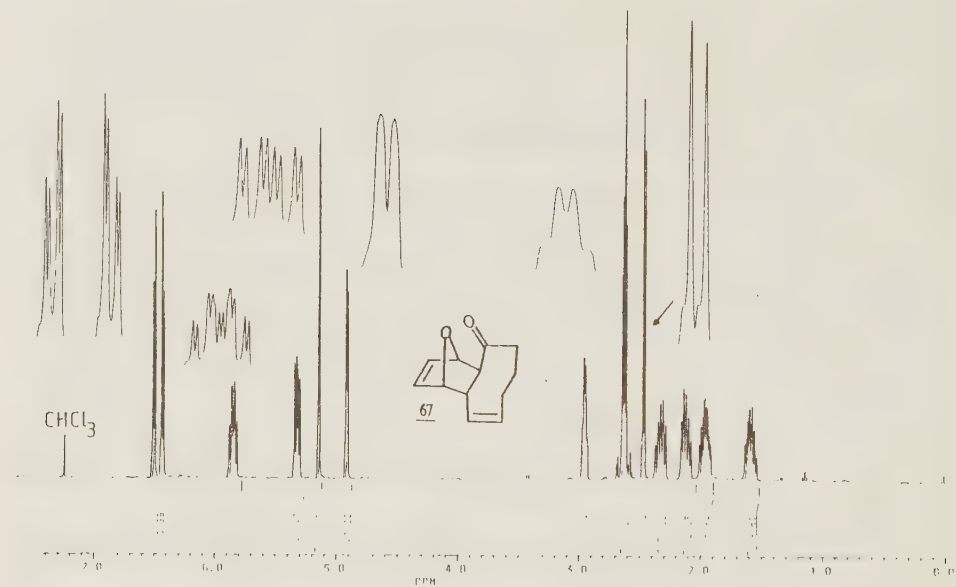
Überraschenderweise zeigten sie sich einigen gängigen Wittig-Varianten gegenüber wenig reaktiv. So mißlang die Umsetzung mit Methylentriphenylphosphoran, das nach der Corey-Methode³⁰⁾ mit NaH in DMSO generiert worden war.

Ebenso erfolglos war die Variante der Wittig-Reaktion mit n-Butyllithium⁸⁴⁾ in Ether bzw. THF oder mit Kalium-tert.-butanolat und tert.-Butanol³⁹⁾.

In allen Fällen wurde unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Letztendlich gelang die Überführung in **26** und **27** mit der Conia-Methode⁸³⁾, die auch bei anderen gehinderten Ketonen, wie z.B. Campfer, zum Erfolg geführt hatte.

Als Base zur Generierung des Methylentriphenylphosphorans in Benzol diente das aus Natrium und tert-Amylalkohol⁸²⁾ in Benzol hergestellte Alkoholat.

Abb. 14 u. 15: ^1H -NMR-Spektren von **67** und **68** (400 MHz, CDCl_3)

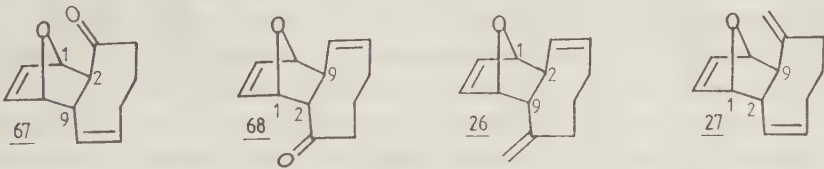
Besonderheit dieser Methode ist das Einstellen eines pH-Wertes von ca. 8 nach Bildung des Ylids mit Essigsäure oder überschüssigem Wittig-Salz.

Nach jeweiliger Reinigung mittels HPLC waren die gewünschten Olefine **26** und **27** in 34.4 bzw. 41 % Ausbeute und einer Reinheit von 99.5 bzw. 99.9 % zugänglich.

Die Gesamtausbeute an **26** bzw. **27** bezogen auf eingesetztes COD war kleiner als 1 %.

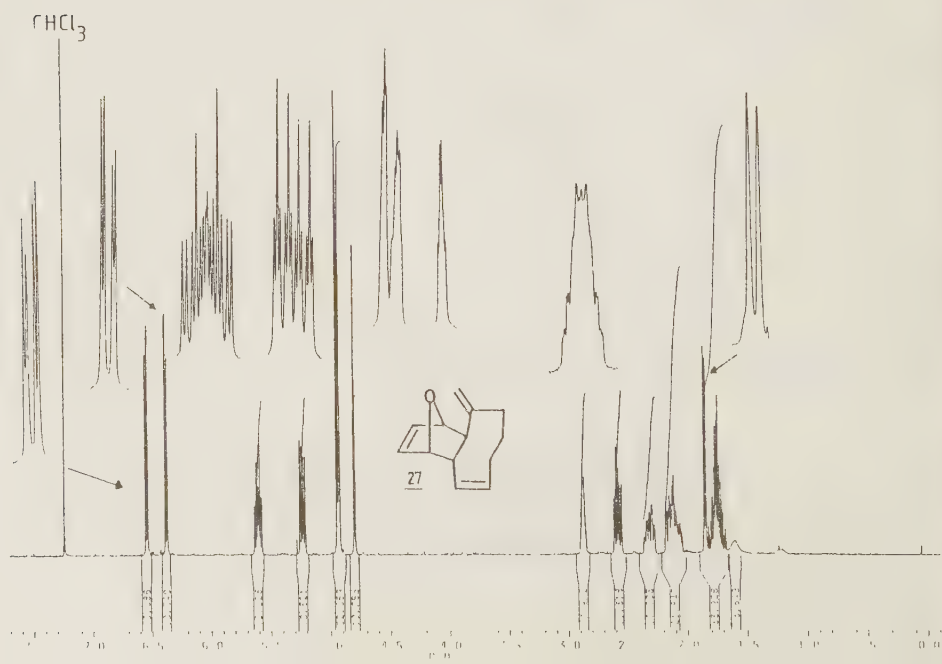
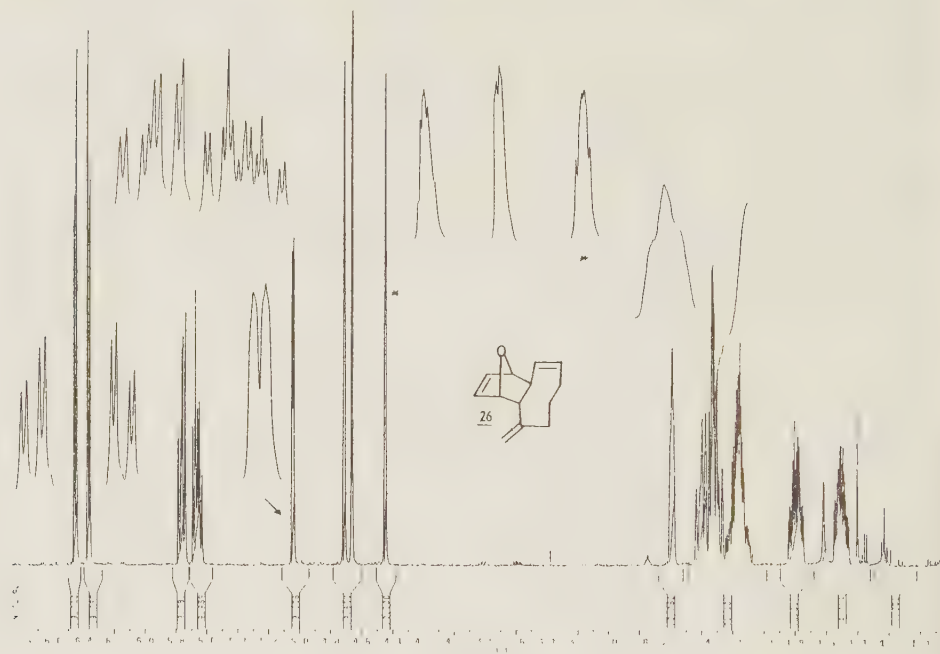
Charakteristische ^1H -NMR-Daten der neuen tricyclischen Olefine **26** und **27** (s. Abb.16 u. 17) sowie die der Ketonvorstufen **67** und **68** sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab.5: ^1H -NMR-Daten^{a)} von **67**, **68**, **26** und **27**

				
δ [ppm]	67	68	26	27
Proton				
2-H	2.48	3.05	2.25-2.46(3H)	2.86
9-H	2.95	2.35-2.52(3H)	2.59	1.85
1-H	5.13	5.00	4.68	4.95(3H)
10-H	4.91	4.74	5.05	4.95(3H)
11-H	6.43	6.33	6.36	6.55*
12-H	6.50	6.52	6.45	6.38*
7(4)-H	5.83		5.67	5.60
		5.85-5.99		
8(3)-H	5.32		5.75	5.24

* Zuordng. analog **59**. a) 400 MHz, CDCl_3

Bezüglich der Transverknüpfung der Achtringe verhalten sich alle vier Furanaddukte in ihren 400 MHz- ^1H -NMR-Spektren analog zu den bereits vorgestellten sechs Addukten **58**, **59**, **24**, **25**, **62** und **63** (s. Kap. 2.3).

Abb. 16 u. 17 : ^1H -NMR-Spektren von 26 und 27 (400 MHz, CDCl_3)

Die Transverknüpfung kann durch das Kopplungsverhalten der Protonen 1-, 2-, 9- und 10-H eindeutig belegt werden.

In allen vorgestellten Furanaddukten koppelt jeweils nur das bezogen auf die [2.2.1]-Teilstruktur exo-ständige Proton mit den vicinalen Brückenkopfwasserstoff, der im Bereich um 5 ppm als Dublett mit einer charakteristischen Kopplung von 4.2-4.5 Hz resoniert. Das endo-ständige Proton erscheint als Singulett (oft mit Feinkopplung) im gleichen Bereich.

Gerade die Ketone 67 und 68 waren geeignet die Transanordnung der Achtringe auch durch die direkt ablesbare Kopplungskonstante von 2- und 9-H zu bestätigen.

Das exo-Proton 2-H in 68 resoniert als dublettiiertes Dublett bei 3.05 ppm und weist sowohl die 4.3 Hz- Kopplung zu 1-H wie auch eine Kopplung von 5.2 Hz zu 9-H auf.

Eine $^3J_{2,9}$ -Kopplung von 5.5 Hz findet sich auch im 2-endo-H von 67, das nur als Dublett bei 2.48 ppm erscheint, da es aufgrund des ca. 90 ° Dieder-Winkels zu 1-H und der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe keine weiteren Kopplungspartner besitzt. Eine Kopplung in der Größe von 5.2-5.5 Hz von 2- und 9-H ist nur mit einer trans-Stellung dieser beiden Protonen vereinbar, da Eton und Lin^{35d}) in verwandten Systemen bei cis-Stellung eine Kopplungskonstante größer 10 Hz bestimmen konnten.

Die individuelle Zuordnung der Isomeren innerhalb der Paare 67/68 und 26/27 ist durch Interpretation der Verschiebungen von 7- und 8-H bzw. 4- und 3-H möglich.

Die Resonanzlagen von 7-H in 67/68 und 4-H in 26/27 liegen dort jeweils dicht beieinander, d.h. bleiben durch Veränderungen der molekularen Geometrie weitestgehend unbeeinflusst (s. vorletzte Zeile, Tabelle 5), während bei Antistellung der 13-Oxabrücke und endocyclischer Achtringdoppelbindung 8-H bzw. 3-H dem Anisotropieeinfluß der C₁₁-C₁₂-Doppelbindung unterliegen und eine beträchtliche Hochfeldverschiebung (ca. 0.5 ppm) erfahren (s. letzte Zeile in Tabelle 5).

Durch diese Hochfeldverschiebung vergrößert sich die Verschiebungsdifferenz der endocyclischen Doppelbindungsprotonen.

Deswegen können den Molekülen mit großer Verschiebungsdifferenz innerhalb der Isomerenpaare nur die Strukturen 67 und 27 zugeordnet werden.

Die ^{13}C -Daten der hier vorgestellten Furanaddukte stehen in Einklang mit den zugeordneten Strukturen. Man findet jeweils 12 bzw. 13 verschiedenen Signale bei den zu erwartenden Resonanzlagen.

In der DEPT-Spektren-Folge werden die Signale entsprechend der Erwartung als CH- oder CH_2 -Gruppe ausgewiesen. Das jeweilige Verschwinden der Resonanzlage eines quarternären Carbonylkohlenstoffs (212 ppm) und das gleichzeitige Entstehen zweier Signale bei ca. 150 und ca. 109 ppm zeigt die Umwandlung in einen quarternären Olefinkohlenstoff bzw. die Neubildung eines exo-Methylenkohlenstoffs, und damit auch die erfolgreiche Wittig-Olefinierung an.

3. Thermolysen

3.1 Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20)

3.1.1 Identifizierung der Thermolyseprodukte

Orientierende Thermolysen des Kohlenwasserstoffs **20** im Bereich von 170-205 °C im statischen Thermolysesystem wie auch bei Temperaturen von 300-460 °C im Strömungssystem²³⁾ bei 0.001 Torr zeigten bei der gaschromatographischen Analyse übereinstimmend und reproduzierbar die Bildung von fünf Produkten.

Durch Ausführung jeweils nur einer Thermolyse im statischen Thermolysesystem wie auch im Strömungssystem in Gegenwart eines Überschusses an Triethylamin konnte sichergestellt werden, daß katalytische Effekte höchstens eine ganz untergeordnete Rolle spielen und daß die Anwesenheit einer Base keinen wesentlichen Einfluß auf die Bildungstendenz der Produkte hatte.

Bei der Thermolyse im Strömungssystem (300-400 °C) bilden die fünf entstehenden Thermolyseprodukte zusammen mit dem Ausgangsmaterial **20** durchschnittlich einen Anteil von $>96 \pm 1$ % der identifizierten Verbindungen, der erst bei Temperatursteigerung um weitere 60 °C langsam abnimmt.

Die verbleibenden Anteile geben sich durch kleinere Peaks zu erkennen, deren Größe jeweils unter 1 % liegt.

Bei langen Zeiten bzw. hohen Temperaturen konnte die Umsetzung von **20** in die Thermolyseprodukte bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials verfolgt werden.

Im Schema 5 sind die fünf Umlagerungsprodukte von **20** aufgeführt, gemeinsam mit einer typischen Zusammensetzung, die aus der Pyrolyse bei 395 °C und 0.001 Torr resultiert.

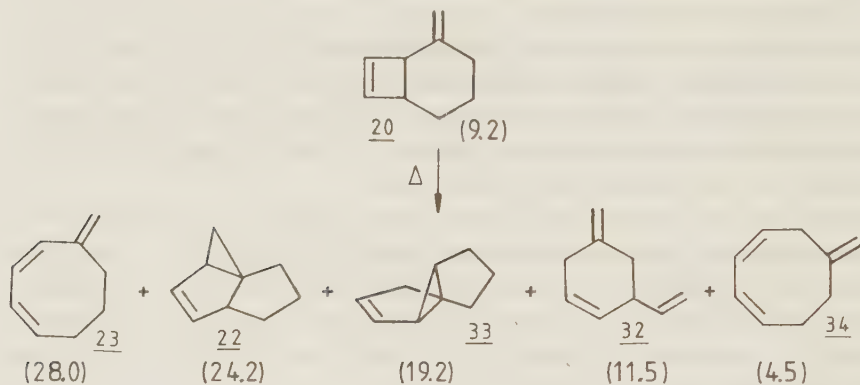
Unter diesen Bedingungen wurde eine größere Menge an **20** im Strömungssystem thermolysiert und durch wiederholte gaschromatographische Trennung die reinen Kohlenwasserstoffe **22**, **23**, **32**, **33** und **34** isoliert (Details s. Exp. Teil).

Massenspektren und CH-Analysen zeigen übereinstimmend, daß es sich bei allen fünf Thermolyseprodukten um Isomere des Ausgangsmaterials **20** handelt.

Nach sorgfältiger Auswertung aller Spektren können den Produkten **22**, **23**, **32**, **33** und **34** die in Schema 5 angegebenen Strukturen zuge-

ordnet werden. Bei allen Verbindungen handelt es sich um bisher in der Literatur unbeschriebene²³⁾ Substanzen.

Schema 5 : Produktzusammensetzung (%) einer Strömungsthermolyse von **20** (bei 395 °C, 0.001 Torr)



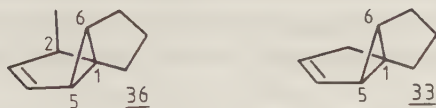
Die als Hauptprodukte der thermischen Isomerisierung von **20** auftretenden Kohlenwasserstoffe **22** und **23** wurden zur weiteren Strukturabsicherung über einen 8- bzw. 5-stufigen Syntheseweg unabhängig dargestellt.

Durch Übereinstimmung der spektralen Daten sowie durch gaschromatographischen Retentionszeitenvergleich und analoges Thermolyseverhalten (s. Kap.3.1.2) konnte die strukturelle Identität von isolierten und unabhängig synthetisierten Verbindungen bewiesen werden.

Eine Abbildung der ^1H -NMR-Spektren von **22** und **23** sowie deren detaillierte Interpretation findet sich in Kap. 2.2.

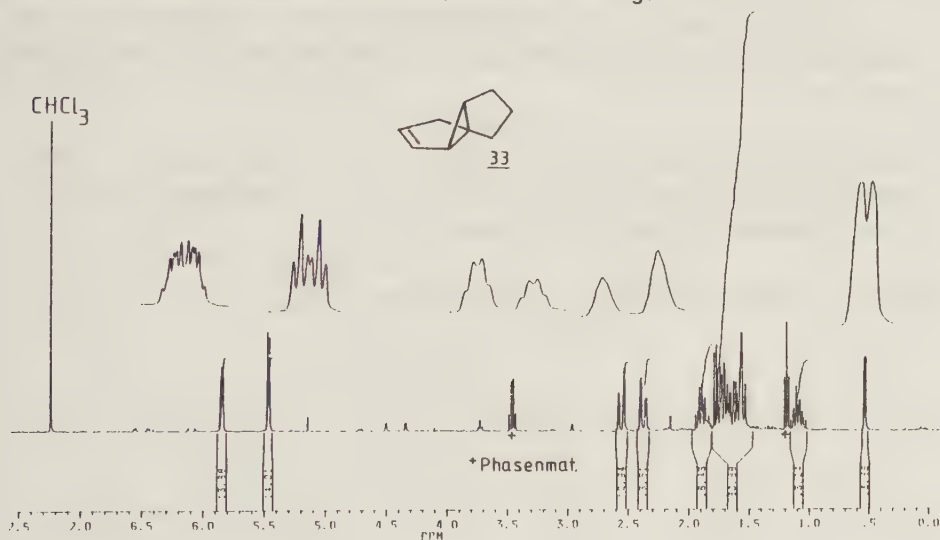
Ein weiteres Thermolyseprodukt mit recht hohem Anteil (19.2 %) im Pyrolysat stellt der neue Kohlenwasserstoff Tricyclo[4.3.0.0^{1,5}]-non-3-en (**33**) dar. In seinem 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb.18) erscheint bei höchstem Feld (0.53 ppm) ein verbreitertes Singulett, das dem Cyclopropanwasserstoff 6-H zugeordnet werden kann. Das einem Proton entsprechende Multipllett zwischen 0.96 ppm und 1.20 ppm muß, wie ein Vergleich mit dem 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum der 2-methylsubstituierten Verbindung **36** zeigt, von der auch COSY und CH-Korrelation vorliegen, einem der an C-8 befindlichen Was-

serstoffe zugeordnet werden. 5-H von **36** resoniert laut Aussage des ^1H - ^{13}C -korrelierten Spektrums im Multiplett von 1.50-1.90 ppm.



Das bei tiefstem Feld sich anschließende komplexe Signal von 6 Protonen von **33** gehört dann zu den Wasserstoffen 5-H, 8-H, 7-H₂ und 9-H₂.

Abb.18: ^1H -NMR-Spektrum von **33** (400 MHz, CDCl_3)



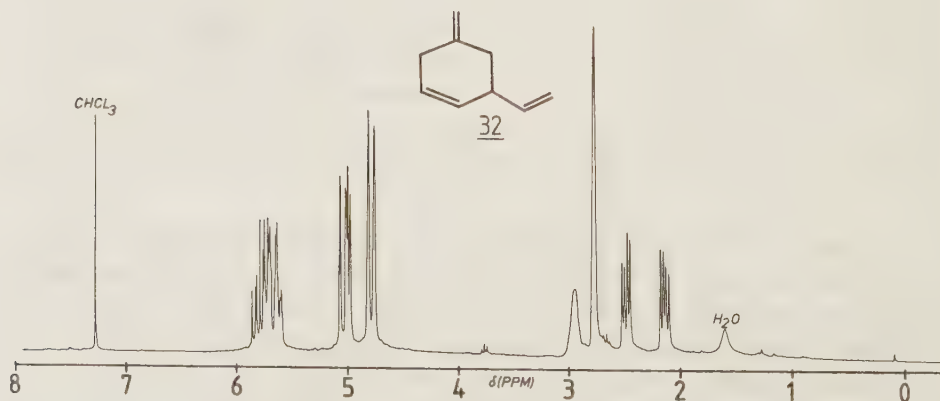
2s-H (syn in bezug auf den Dreiring), das durch geminale Kopplung mit 2a-H primär als Dublett (-17.1 Hz) bei 2.38 ppm erscheint, zeigt durch Kopplung mit drei weiteren Protonen eine zusätzliche Quartett-Feinstruktur. Der geminale Kopplungspartner (- 17.1 Hz) 2a-H erscheint mit nur leicht verbreiterten Dublett-Teilsignalen bei etwas tieferem Feld (2.55 ppm). Die individuelle Zuordnung der Signale bei 5.42 ppm und 5.88 ppm zu den olefinischen Protonen 3-H und 4-H ist unsicher, da die über die vicinale Dublettkopplung (5.5 Hz) hinausgehenden Kopplungen, die das erste Signal weiter zu

einem Triplet (2.1 Hz) und das zweite zu einem Multiplett aufspalten, auch eine umgekehrte Zuordnung nicht ausschließen würden. Ein weiterer Vergleich mit Verbindung **36** bestätigt jedoch die getroffene Zuordnung. Infolge eines NOE-Experiments, durchgeführt an der 2-Methylgruppe in **36**, geben sich 3-H (5.35 dd) und 2-H zu erkennen. Diese Zuordnung ist durch weitere Doppelresonanzversuche abgesichert.

Die Aufspaltungen und Resonanzlagen im ^{13}C -Spektrum sind mit der tricyclischen Struktur von **33** in Einklang. Von den geforderten und auch beobachteten neun Signalen liegen nur zwei im olefinischen Bereich von 130 ppm, die restlichen sieben Kohlenstoffe resonieren im Hochfeldbereich, alle Signale erfüllen die erwarteten Multiplizitäten. Ein Singulett bei 36.2 ppm bestätigt die Spiroverknüpfung in **33**. Stellt man den tieffeldverschiebenden Einfluß einer Methylgruppe in Rechnung, sind die ^{13}C -Spektren von **33** und **36** fast identisch.

Die Struktur des 4-Methylen-vinylcyclohexens **32**, das zu 11.5 % während der Pyrolyse auftritt, läßt sich insbesondere durch sein ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb.19) belegen.

Abb.19: ^1H -NMR-Spektrum von **32** (250 MHz, CDCl_3)

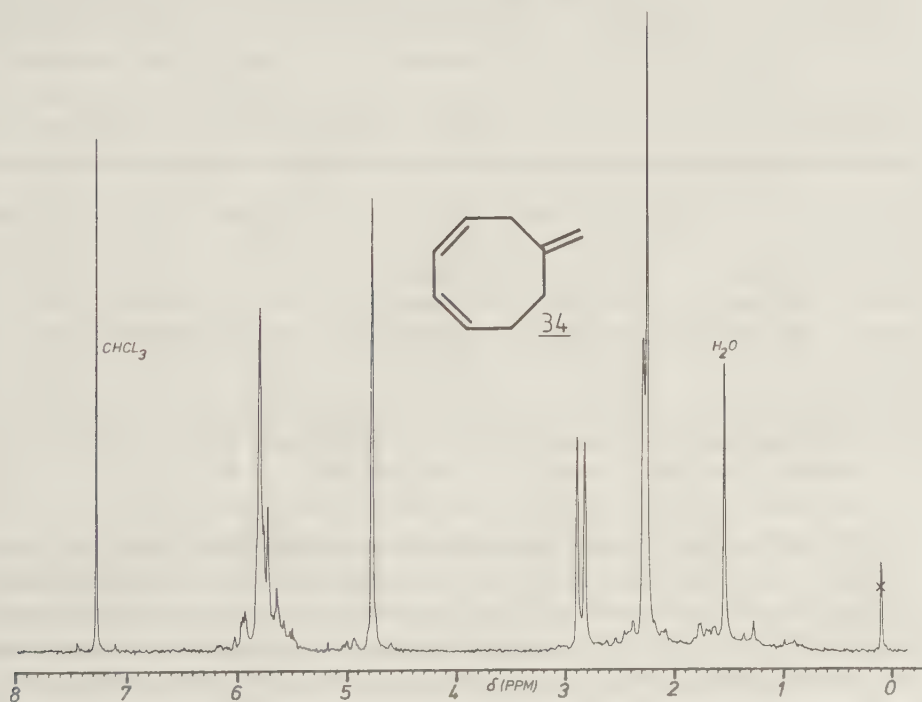


Die aufgrund des komplexen Spinsystems auftretenden zahlreichen Kopplungskonstanten und ihre Zuordnung erlauben mit den Signallagen und -intensitäten eine Absicherung der Struktur der einzelnen

Strukturelemente von **32**. Einzelheiten der Zuordnung des Protonenspektrums sind dem Exp. Teil der Arbeit zu entnehmen.

Mit 4.5 % bildet das nicht durchkonjugierte 6-Methylen-cycloocta-1,3-dien (**34**) den geringsten Anteil im Pyrolysat. **34** steht als untergeordneter Partner im Gleichgewicht mit **23** und **32**. Daß es sich bei Verbindung **34** um ein Wasserstoffverschiebungsprodukt von **23** handelt, wird durch seine spektralen Daten bestätigt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **34** (s. Abb.20) zeigt für 1- bis 4-H im olefinischen Bereich ein Multiplett (5.50-5.85 ppm) von 4 Protonen, bei etwas höherem Feld (4.78 ppm) das Signal der exo-Methylenwasserstoffe und bei 2.85 ppm ein Dublett, das durch Kopplung mit 4-H (6.8 Hz) entsteht und von den bisallylischen Methylenprotonen an C-5 herrührt.

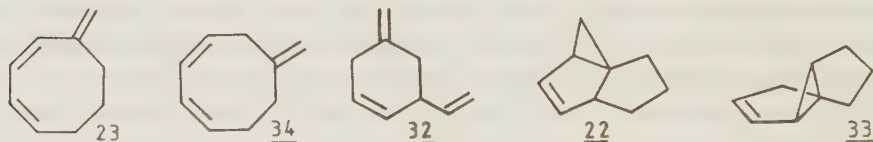
Abb.20: ^1H -NMR-Spektrum von **34** (80 MHz, CDCl_3)



Inwieweit sich die hier vorgestellten Umlagerungsprodukte von **20** ineinander bei Thermolyse umwandeln, ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

3.1.2 Umlagerungsverhalten der Thermolyseprodukte von 2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20)

Um das wechselseitige Isomerisierungsverhalten der fünf neuen Thermolyseprodukte (s. u.) von **20** zu untersuchen, wurde jedes Isomer bei ca. 177 °C (weitere Bed. s. Tab.6) einzeln in statischer Gasphase thermolysiert.



Die aus der zeitlichen Abnahme der einzelnen Isomere resultierenden Geschwindigkeitskonstanten und deren relative Verhältnisse sind in Tab.6 ebenfalls angegeben.

Tab.6: Umlagerungsgeschwindigkeiten der Thermolyseprod. von **20**

Edukt	Produkt(e)	T [°C]	k[1/s]	k _{rel}	R	C _O [%]
34	23	177.97	($\approx 1.8 \times 10^{-3}$ **)) $\approx (5000)$	-	-	-
23	34, 32	177.52	5.01×10^{-6}	14.5	0.9969	95.1
32	23, 34	177.77	2.71×10^{-6}	7.8	0.9939	98.6
22	33	177.66	1.95×10^{-6}	5.6	0.9999	99.9
		177.46	1.44×10^{-6} *	4.2	0.9999	99.7
33	22	177.69	3.46×10^{-7}	1	0.9943	98.9

* unabhängig synthet. Material

** Abschätzung

Die Thermolyse des nicht durchkonjugierten Achtringtrien **34** führt in der schnellsten Reaktion zum Gleichgewicht mit dem durchkonjugierten Achtringprodukt **23**, das sich bei einem Verhältnis **34** : **23** ≈ 4 : 96 einstellt. Das gleiche Verhältnis wird erreicht, wenn man bei gleicher Temperatur das als Hauptprodukt aus **20** gebildete Trien **23** thermolysiert.

Aus dem sich thermisch schnell einstellenden Gleichgewicht **34** $\rightleftharpoons$ **23** bildet sich nach längeren Thermolysezeiten das Sechsringolefin **32**. Thermolysiert man dieses, so entstehen langsam **23** und **34**, wobei

das sich schnell einstellende Gleichgewicht zwischen letzteren wiederum weit bei 23 liegt. Nach langen Thermolysezeiten wird 32 gegenüber 23 zum Hauptprodukt. Das Gleichgewicht zwischen allen drei monocyclischen Isomeren liegt beim Sechsringprodukt ($23 : 34 : 32 \approx 17.5 : 1.3 : 80.2$).

Erhitzt man das als weiteres Hauptprodukt aus 20 entstehende tricyclische Olefin 22, so wandelt es sich in langsamer Reaktion ($k_{\text{rel}} = 5.6$) ausschließlich in das tricyclische Spiroolefin 33 um. Nach 23 h Thermolysedauer haben sich erst ca. 15% 33 gebildet. Das Isomer 33, das offenbar kein Primärprodukt von 20 darstellt, bildet mit geringster Geschwindigkeit ($k_{\text{rel}} = 1$) 22 zurück. Nach 21 h beobachtet man erst ca. 3 % 22.

Hieraus folgt, daß 33 und 22 ebenfalls miteinander im Gleichgewicht stehen, daß dieses jedoch auf der Seite von 33 liegt.

Unter den beschriebenen Thermolysebedingungen werden aus 22 und 33 keine weiteren Produkte gebildet.

Das unabhängig synthetisierte 22 wurde auch zum weiteren Beweis seiner Struktur bei 177 °C thermolysiert. Auch aus diesem Material bildet sich nur 33 mit gleicher Geschwindigkeit (vergl. Tab.6).

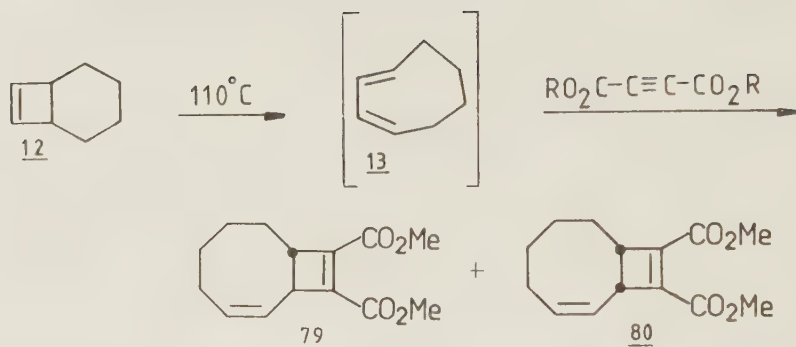
Durch unabhängige Synthese, spektrale Daten sowie sein Thermolyseverhalten ist 22 damit in seiner Struktur vollständig gesichert.

3.1.3 Thermolyse von cis-Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12) und cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) in Gegenwart von Furan

Bloomfield¹⁵⁾ konnte ein bei der Thermolyse von cis-Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12) auftretendes cis,trans Achtringdien 13, das aus einer konrotatorischen Cyclobutenringöffnung erwartete Produkt, in Form des trans-Acetylendicarbonsäureester-Adduktes 79 abfangen. Die gleiche Estermischung erhielt er aus 13 durch Reaktion bei 50°C und anschließender Temperaturerhöhung auf 110 °C.

Wegen der Polymerisationsempfindlichkeit der Addukte, der Möglichkeit von Folgereaktionen und spektroskopischer Schwierigkeiten bei der genauen Strukturzuordnung schien uns dieses Abfangreagenz weniger geeignet, eine analoge Zwischenstufe in unseren Systemen nachzuweisen. Als geeigneteres Abfangreagenz für trans-Doppelbindungen in gespannten cyclischen Systemen hatte sich, wie bereits mehrfach in der Literatur beschrieben ³⁵⁾²⁴⁾, Furan erwiesen. Die

Schema 6 :

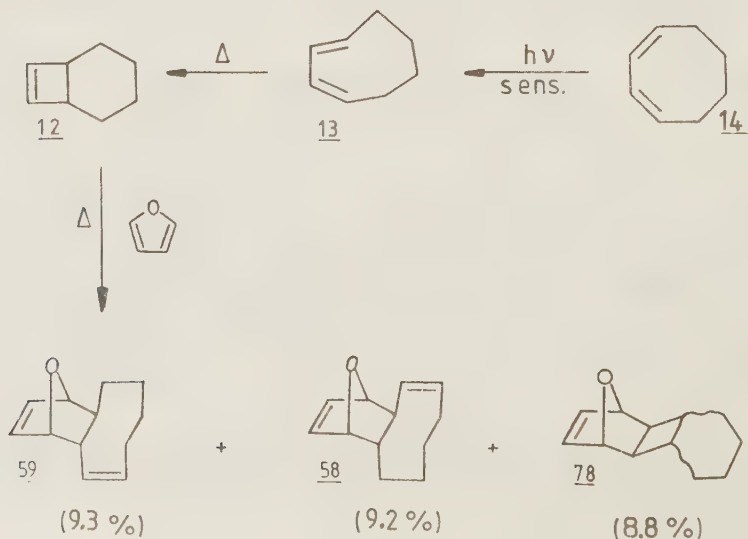


Stereochemie der Ringverknüpfung solcher Furanaddukte war durch NMR-Spektroskopie eindeutig zu ermitteln.

Aufgrund der nahen Verwandtschaft von 20 zum System 12 und der für dieses System bereits nachgewiesenen cis,trans-Zwischenstufe 13 sahen wir uns veranlaßt, diese Abfangmöglichkeit von 13 auch mit Furan zu prüfen.

Das benötigte Ausgangsmaterial 12 wurde auf dem von Liu¹⁷⁾ beschriebenen Syntheseweg durch sensibilisierte Belichtung von COD bei höherer Temperatur nach Destillation in hoher Reinheit (99.3 %) erhalten.

Schema 7 :



Die Abfangreaktion mit Furan wurde in einer Glasampulle bei 200 °C während eines Zeitraums von 5.5 h durchgeführt. Gaschromatographische Analyse des Kurzwegdestillats zeigte neben Ausgangsmaterial und geringen Mengen an Cyclooctadien **14** drei neue Produkte im Verhältnis von ca. 1 : 1 : 1 (Schema 7).

Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch aufgetrennt. Der zuerst eluierten Verbindung wurde aufgrund seines vereinfachten ^1H -NMR-Spektrums die symmetrische cis-Addukt-Struktur **78** zugeordnet (s. Exp. Teil).

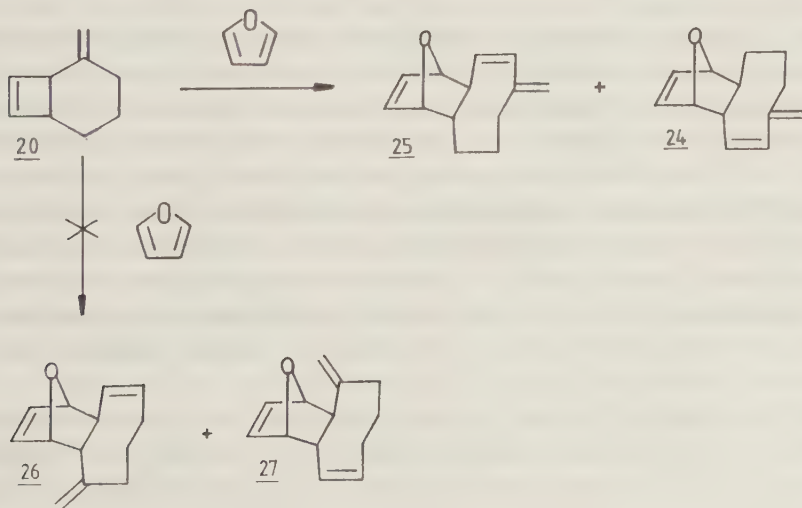
Die zunächst als Gemisch aufgefangenen Produkte **59** und **58** konnten nach weiterer gaschromatographischer Trennung als die beiden möglichen Furanaddukte an die trans-Doppelbindung in **13** charakterisiert werden.

Retentionszeiten, NMR- und Massenspektren sind identisch mit synthetisiertem Material (s. Kap. 2.3).

Damit wären die Ergebnisse von Bloomfield¹⁵⁾ bestätigt und die Eignung von Furan als Abfangreagenz einer trans-Doppelbindung in einem konjugierten trans,cis-Achtringdien war erwiesen.

Vor diesem Hintergrund sollten durch Abfangversuche unter ähnlichen Bedingungen mit unserem [4.2.0]-System **20** gute Aussichten bestehen, die infolge der 2-Methylensubstitution vier möglichen Addukte einer eventuell intermediär gebildeten trans-Doppelbindung an Furan nachzuweisen.

Schema 8 :



In einer Glasampulle wurde **20** in Furan 2.5 h bei 190 °C im Autoklaven thermolysiert. Gaschromatographische Analyse auf mehreren Säulen ergibt folgendes Bild:

Neben Furan und den zu erwartenden Isomerisierungsprodukten von **20** findet man nach langen Retentionszeiten zwei Substanzen im Verhältnis 1:1. Der Anteil dieser beiden Substanzen an der eingegangenen Gesamtlösung liegt im Bereich weniger Prozent. Beide Substanzen konnten durch präparative Gaschromatographie zunächst ab- und dann aufgetrennt werden.

Ihre Strukturen konnten anhand ihrer ^1H -NMR-Spektren zweifelsfrei als die von **24** und **25** identifiziert werden.

Die von unabhängig synthetisiertem **24** und **25** angefertigten 80 MHz ^1H -NMR-Spektren sind mit denen der aus der Abfangthermolyse isolierten Verbindungen identisch.

Die Verbindungen **26** und **27**, die den Additionsprodukten von Furan an eine zentrale trans-Doppelbindung entsprechen würden, konnten unter den bisherigen Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

Um die Bildung oder Nichtbildung der Addukte **26** und **27** eindeutig nachzuweisen, wurde eine Referenzlösung hergestellt, die alle vier unabhängig synthetisierten Furanaddukte nebst zwei Standards enthielt. Unter speziellen Gaschromatographiebedingungen (Temperaturprogramm) konnten die Addukte **24** - **27**, die beiden Standards und die aus der Isomerisierung von **20** zu erwartenden fünf C_9H_{12} -Thermolyseprodukte gleichzeitig und voneinander getrennt beobachtet werden.

Die zu thermolysierende Abfänglösung bestand neben etwas Lösungsmittel und den erwähnten Standards aus einem dreißigfachen Überschuss an Abfänger gegenüber dem Ausgangsmaterial **20**. Die in einer deaktivierten Glasampulle eingeschmolzene Lösung wurde 340 min bei 189 °C im Ölbadthermostaten thermolysiert.

Anschließend wurde Abfänglösung und Referenzlösung analysiert. Das Summe-Produkt-Standardverhältnis hatte lediglich um ca. 35 % abgenommen. Neben noch 4.7 % Startmaterial **20** und den fünf Thermolyseprodukten **22**, **23**, **32** und **34** - wobei auch hier wieder **23** und **22** die Hauptisomeren sind - findet man zu 0,22 % bzw. 0.18 % die Addukte **24** und **25**.

Die Furanaddukte **26** und **27** sind definitiv nicht nachzuweisen. Obwohl der prozentuale Anteil an **24** und **25** gering ist, konnte das Vorhandensein dieser wie auch das Fehlen von **26** und **27** aufgrund

der hohen Empfindlichkeit des verwendeten Gaschromatographen eindeutig gezeigt werden. Auch ein zu 24 bzw. 25 um einen Faktor 10-20 geringerer Anteil an 26 und 27 wäre nachzuweisen gewesen. Die Verwendung von zwei Standards schloß einen Irrtum bzgl. der Retentionszeiten - auch der der nichtvorhandenen Produkte 26 und 27 - aus.

Als Ursache für die Nichtbildung von 26 und 27 muß in Betracht gezogen werden, daß unter den Abfangbedingungen die Geschwindigkeit der Addition von Furan an die zentrale trans-Doppelbindung langsamer oder annähernd gleich schnell ist wie die der Abspaltung. Um dennoch die bislang nicht nachzuweisenden Addukte beobachten zu können, bietet sich die Möglichkeit einer Abfangreaktion unter hohem Druck an.

Verantwortlich für eine Reaktionsbeschleunigung bei Übergang zu hohem Druck ist das Vorzeichen bzw. die Größe des Aktivierungsvolumens ($\Delta v^{\ddagger}$), das die Differenz der partiellen molaren Volumina der Edukte und des Übergangszustands darstellt.

Da eine Cycloaddition⁴⁴⁾ mit einer Volumenkontraktion einhergehen sollte, die eine Reaktionsbeschleunigung bewirkt, eine Retro-Reaktion infolge des nötigen Bindungsbruchs aber eine Volumenausdehnung im Übergangszustand zeigen sollte, die eine Rückreaktion verlangsamt, könnten Abfangversuche unter hohem Druck die Geschwindigkeitsverhältnisse von Abfang- und seiner Rückreaktion zu unseren Gunsten variieren.

Eine Reihe von Abfangversuchen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationsverhältnissen wurden bei Drucken von 6.2-6.9 kbar durchgeführt (Details s. Kap. 6.18.3). Durch Kontrollversuche konnte sichergestellt werden, daß die vier Furanaddukte wie auch das Edukt 20 ohne Anwesenheit von Abfänger unter den Druckbedingungen unverändert blieben.

Abfangversuche mit Furan unter verschiedenen Bedingungen führten übereinstimmend mit den bereits beschriebenen Ergebnissen ausschließlich zu den Addukten 24 und 25.

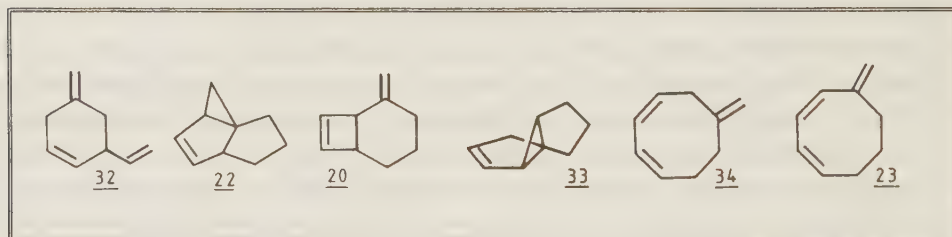
Auch bei Ausschöpfung der GC-Empfindlichkeit konnten 26 und 27 nicht nachgewiesen werden.

3.1.4 Kinetik der Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]-oct-7-en (20)

Nachdem die Strukturen der aus der Strömungsthermolyse von **20** isolierten Produkte (s. auch Tab.7) aufgeklärt waren, wurde sein thermisches Verhalten in statischer Gasphase näher untersucht. Durch Vorversuche wurde sichergestellt, daß Basenzusatz und Druckvariation keinen signifikanten Einfluß auf die Abnahmegeschwindigkeit von **20** hatte.

Die Abnahme von **20** wurde bei neun Temperaturen im Bereich von 167.21 - 213.27 °C quantitativ ermittelt. Als interner Standard diente Ethylbenzol. Im Rahmen der kinetischen Messungen trug die Summe (1-3) der nicht identifizierten Nebenprodukte zu weniger als 0.5 % (Tab.7) zum Isomerengemisch bei.

Tab.7: Thermolyse von **20** bei 194.42 °C



Produkte ^{a)} [%]							
t[min]	32	22	20	33	34	23	Rest
25	0.26	16.05	69.91	1.47	0.50	11.52	0.30
60	1.16	30.11	41.88	3.82	0.93	21.86	0.28
300	9.46	46.70	1.33	11.58	1.19	29.57	0.19

a) Produkte in Reihenfolge zunehmender GC-Retentionszeiten

Bei gaschromatographischer Analyse wurde für jede untersuchte Probe das Verhältnis aus der Summe der Konzentrationen des Eduktes und der Produkte zur Konzentration des internen Standards gebildet. Diese Verhältnis erwies sich innerhalb einer Fehlerbreite von wenigen Prozent als zeitlich konstant. Substantielle Massenver-

luste ($\geq 5\%$) waren auch nach langen Thermolysezeiten und hohen Umsätzen nicht erkennbar, ebenso wenig wie ein zeitlicher Trend.

Thermolysen bis zu fünf Halbwertszeiten führten zu keinen weiteren Produkten.

Die gaschromatographisch verfolgte Abnahme des Startmaterials **20** folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung, nach dem sich die in Tab.8 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten berechnen.

Tab.8: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von **20**

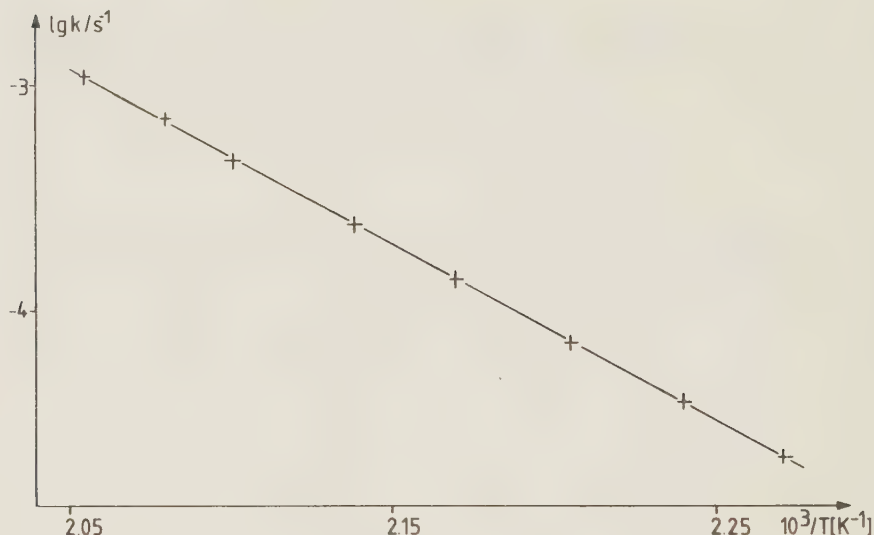
T [°C]	(k $\pm$ σ) $\times 10^5$ s		- r	Co [%]
213.27	108.33 $\pm$ 0.341	(0.3 %)	0.99999	100.3
207.54	70.83 $\pm$ 0.173	(0.2 %)	0.99999	99.4
202.77	46.70 $\pm$ 0.033	(0.1 %)	0.99999	99.6
194.42	24.01 $\pm$ 0.043	(0.2 %)	0.99999	99.9
187.75	13.40 $\pm$ 0.055	(0.4 %)	0.99995	98.6
180.23	7.015 $\pm$ 0.072	(1.0 %)	0.99985	98.3
173.26	3.820 $\pm$ 0.043	(1.1 %)	0.99989	98.3
167.31	2.165 $\pm$ 0.028	(1.3 %)	0.99987	99.1
167.21	2.205 $\pm$ 0.015	(0.7 %)	0.99991	98.9

Die Standardfehler in den Geschwindigkeitskonstanten betragen häufig deutlich weniger als 1 %.

Lineare Regression mit den Wertepaaren $\ln k$ und reziproker Temperatur (in Kelvin) lieferte für den Bicyclus **20** mit guter Korrelation ($r = -0.99996$) die entsprechende Arrhenius-Gleichung, dessen graphische Darstellung in Abb.21 wiedergegeben ist.

$$\begin{aligned} \log k / \text{s}^{-1} &= 13.27 \pm 0.06 - (36.13 \pm 0.12 \text{ kcal/mol}) / RT \ln 10 \\ &= 13.27 \pm 0.06 - (151.2 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}) / RT \ln 10 \end{aligned}$$

Abb.21: Arrhenius-Diagramm für die Thermolyse von 20



Unter Anwendung der Theorie des Übergangszustands errechnen sich die für die mittlere Meßtemperatur ($T_M = 190.24\text{ }^{\circ}\text{C}$) angegebenen Aktivierungsparameter $\Delta H_{TM}^{\#}$, $\Delta S_{TM}^{\#}$ und $\Delta G_{TM}^{\#}$.

$$\Delta H_{TM}^{\#} = 35.21 \pm 0.12 \text{ kcal/mol } (147.31 \pm 0.5 \text{ kJ/mol } ; (0.35 \text{ \%}))$$

$$\Delta S_{TM}^{\#} = -0.70 \pm 0.26 \text{ cal/mol K } (-2.93 \pm 1.1 \text{ J/mol K})$$

$$\Delta G_{TM}^{\#} = 35.53 \pm 0.17 \text{ kcal/mol } (148.73 \pm 0.8 \text{ kJ/mol } ; (0.48 \text{ \%}))$$

$$T_M = 190.24\text{ }^{\circ}\text{C} , \quad -r = 0.99996$$

3.2 Thermolyse von (Z)- und (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) und (29)

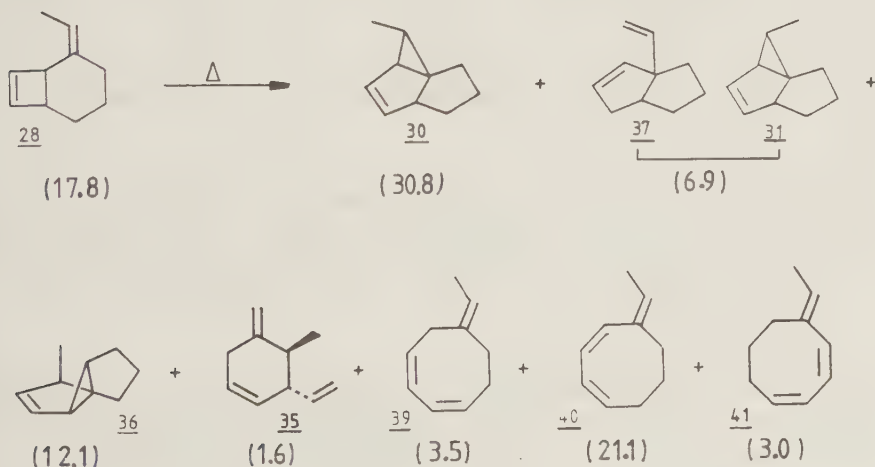
3.2.1 Identifizierung der Thermolyseprodukte

Die Thermolyse von hochreinem (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) erfolgte im Strömungssystem (390 °C, 0.001 Torr) und im statischen System bei 153 °C und 172 °C.

Zur spektroskopischen Identifizierung der Thermolyseprodukte wurde eine größere Menge als Lösung im Strömungssystem mehrfach thermolytisiert, wodurch ein Umsatz des Startmaterials von mehr als 80 % erreicht wurde.

Es bildeten sich reproduzierbar acht Umlagerungsprodukte, die in Schema 9 zusammen mit einem für sie typischen Anteil (in %) in Reihenfolge ihres Erscheinens im Gaschromatogramm aufgeführt sind.

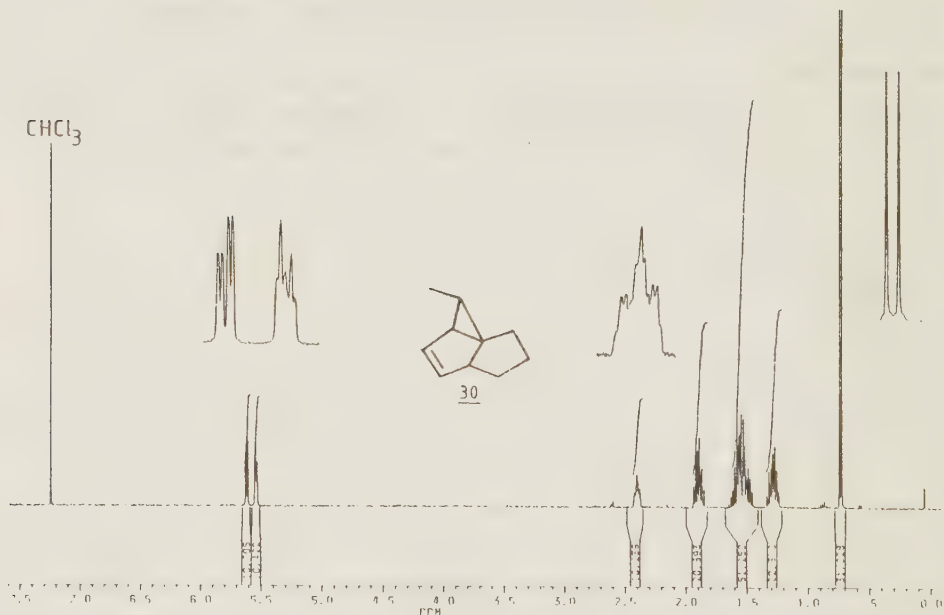
Schema 9



Wie die Analyse auf drei verschiedenen Glaskapillarsäulen übereinstimmend bestätigt, repräsentieren die identifizierten Thermolyseprodukte gemeinsam mit dem Edukt 28 einen Anteil von 96.8 ± 1 %. Der Restanteil bestand aus mehreren Produkten, von denen keines in einer Konzentration > 1 % auftrat. Das Pyrolysat wurde durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt. Die in Schema 9 als 37

und **31** bezeichneten Verbindungen konnten nicht getrennt isoliert werden, was dennoch ihre spektroskopische Identifizierung zuließ. Die durch GC-MS-Kopplungen aller isolierten Kohlenwasserstoffe erhaltenen Massenspektren bestätigen eindeutig eine Summenformel $C_{10}H_{14}$ und weisen dadurch die Isomerie zum Edukt **28** nach. Das zu 30.8 % entstandene Produkt, dem wir die Struktur **30** zuordnen, zeigt in seinem 1H -NMR-Spektrum (Abb.22) bei höchstem Feld (0.75 ppm) das Dublett seiner Methylgruppe.

Abb.22: 1H -NMR-Spektrum von **30** (400 MHz, $CDCl_3$)



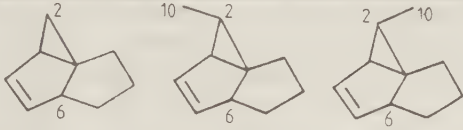
Die Lage der Cyclopropanprotonen 2- und 3-H innerhalb der Multipletts 1.25-1.35 ppm bzw. 1.45-1.65 ppm folgt eindeutig aus Entkopplung bei 0.75 ppm und der 1H , ^{13}C -Korrelation. Dem Signal bei 2.38-2.45 ppm muß infolge seiner chemischen Verschiebung und triplettartigen Struktur 6-H zugeordnet werden.

Durch Entkopplung bei 1.85-1.95 ppm vereinfacht sich dies Triplet zu einem breiten Sigulett, was die Zuordnung zu 7- H_2 bedingt. NOE-Differenzexperimente, durchgeführt an der 2-Methylgruppe wie auch an 6-H, zeigen durch wechselseitiges Auftreten von Signalverstärkung ihre syn-Stellung zueinander an. Das NOE-Experiment an 6-H ermöglicht die sichere Zuordnung der olefinischen Protonen 4- und

5-H zu den triplettierte bzw. dublette Dubletts bei 5.55 ppm bzw. 5.63 ppm sowie die von 7-H₂ (s.o.).

Die syn-Stellung von 6-H und Methylgruppe dokumentiert sich auch in den ¹³C-Daten von **30**. Verglichen mit C-6 im Referenzmolekül **22** (s. Tab.9) verursacht die Wechselwirkung des Methylgruppenkohlenstoffs in **30** mit C-6 einen negativen γ-Effekt von 4.66 ppm, der auf einen C₁₀-C₆ Diederwinkel von ca. 60° hindeutet⁹⁹).

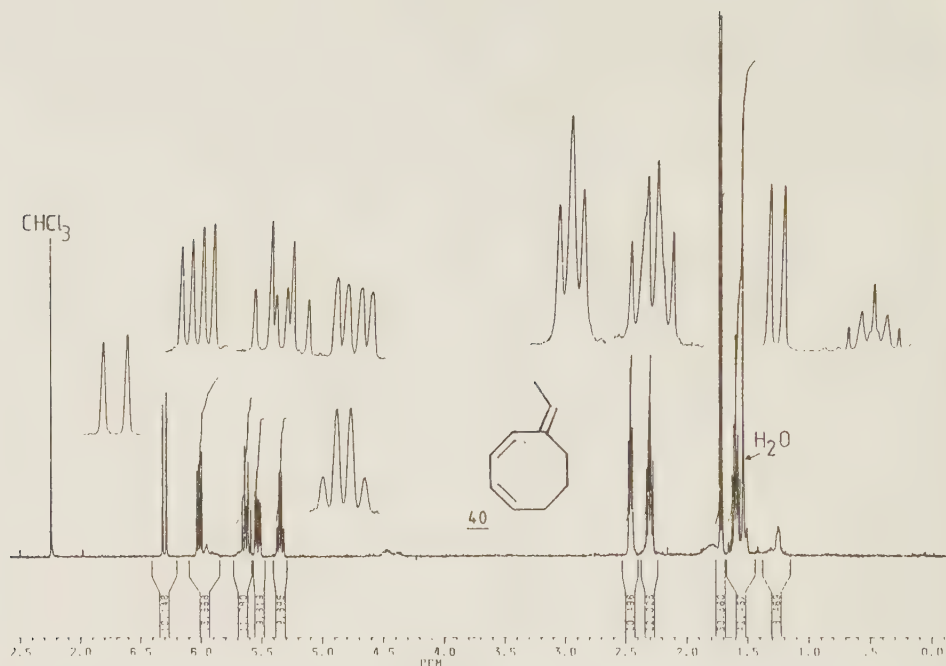
Tab.9: ¹³C-NMR-Daten von **22**, **30** und **31**

			
δ[ppm]	22	30	31
C-2	20.81	21.07	27.73
C-6	52.54	47.88	53.54
C-10	-	7.07	14.93

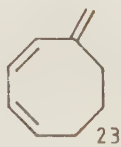
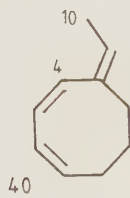
Antistellung der Methylengruppe wie in **31** sollte bei einem C₁₀-C₆-Diederwinkel > 120 ° einen leicht positiven γ-Effekt bedingen. Im Vergleich mit **22** findet man auch eine Tieffeldverschiebung von 1 ppm.

Mit 21.1 % ist (Z)-5-Ethyliden-Cycloocta-1,3-dien (**40**) ein weiteres Hauptprodukt der Umlagerung von **28**.

In seinem ¹H-NMR-Spektrum (Abb.23) findet man bei 1.71 ppm das Dublett (³J_{10,9}=7 Hz) seiner Methylgruppe.

Abb.23: ^1H -NMR-Spektrum von **40** (400 MHz, CDCl_3)

Das olefinische 9-H resoniert infolge der Kopplung mit 10- H_3 als Quartett ($^3J_{9,10}=7$ Hz) bei 5.34 ppm. Sowohl die Methylenprotonen 6-8- H_2 wie auch die olefinischen Wasserstoffe 1-4-H zeigen bezüglich ihrer chemischen Verschiebungen wie auch ihres Kopplungsmusters ein mit **23** übereinstimmendes Verhalten (vgl. Kap. 2.1).

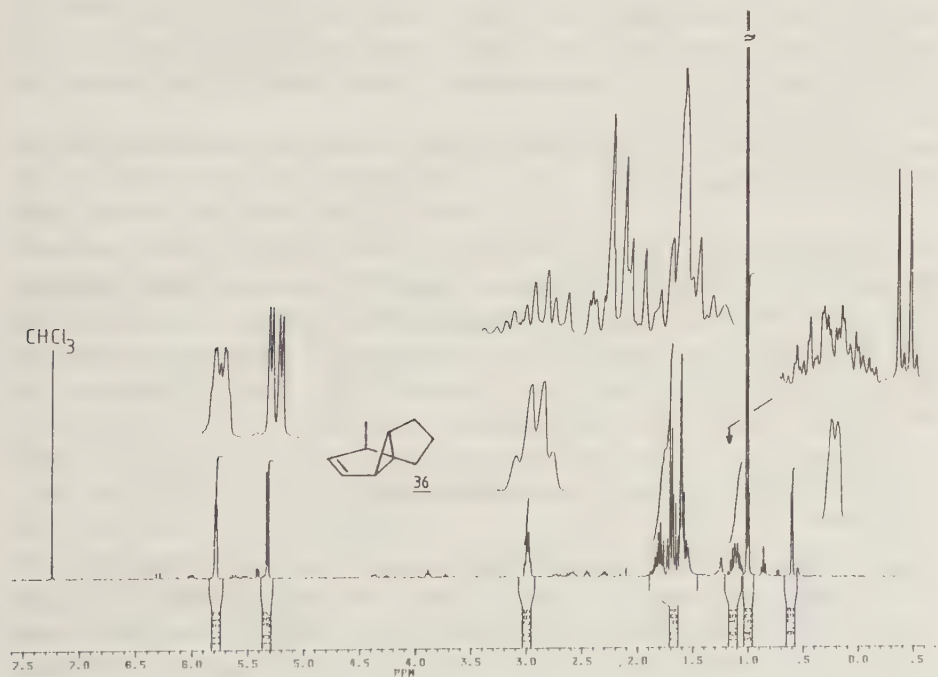


Die Z-Stellung der Methylgruppe in **40** konnte durch NOE-Experimente an 10- H_3 (1.71 ppm) und 4-H (6.30 ppm) durch wechselseitiges Auftreten von NOE sichergestellt werden.

Die Daten des ^{13}C -NMR-Spektrums stehen in Einklang mit der Struktur 40. Man findet 10 verschiedene Signale bei den zu erwartenden Resonanzen. In der DEPT-Spektrenfolge werden die Signale entsprechend der Erwartung als CH -, CH_2 - oder CH_3 -Gruppe charakterisiert.

Als weitere prominente Verbindung (12.1%) tritt trans-2-Methyl-(5r,6tH)-tricyclo[4.3.0.0^{1,5}]non-3-en (36) bei der Isomerisierung von 28 auf. Das bei höchstem Feld (0.63 ppm) abgesetzt erscheinende Dublett muß dem Cyclopropanwasserstoff 6-H zugeordnet werden (Abb.24). Das Vorliegen einer nur kleinen Kopplung (3.2 Hz) dort belegt seine trans-Stellung zu 5-H, dessen Signal laut Aussage des ^1H , ^{13}C -korrelierten Spektrums im Multiplett von 1.50-1.90 ppm zu finden ist. Durch eine Aufspaltung von 7- H_2 geben sich als Dublett bzw. Quartett bei 1.00 bzw. 3.00 ppm 10- H_2 und 2-H zu erkennen.

Abb.24: ^1H -NMR-Spektrum von 36 (400 MHz, CDCl_3)



Diese Zuordnung wird durch Doppelresonanzversuche bestätigt. Die individuelle Zuordnung des dublettierten Dubletts (5.35 ppm) bzw.

der dublettiierten Multipletts (5.80 ppm) zu 3- und 4-H folgt aus der Entkopplung von 2a-H (bezgl. Dreiring) und einem NOE-Experiment an 10-H₃. Man beobachtet Signalverstärkung beim benachbarten 2a-H und 3-H (5.35 ppm). Die als Dublett resonierende Methylgruppe zeigt bei diesem Experiment einen, wenn auch geringen NOE, was eine räumliche Nähe (bei ca. 3 Å) dieser mit 6-H bedeutet. Offenbar steht die 2-Methylgruppe jedoch recht weit nach außen.

Zusammen mit 36 wurde ein Produkt abgetrennt, das sich auf einer langen polaren Glaskapillarsäule mit einem Anteil von ca 1 % im Pyrolysat von 28 zu erkennen gibt. Dem zu 7.9 % in der NMR-Lösung von 36 angereicherten Isomer (GC-MS) ordnen wir vorläufig eine Struktur 38 mit einer zum Dreiring trans-ständigen 2-Methylgruppe zu (vgl. Kap.4.2). Gerechtfertigt scheint diese Zuordnung aufgrund von Anhaltspunkten aus dem 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum von 36 und dem Thermolyseverhalten sowohl von 30 wie auch 29 (vgl. Kap. 3.2.2. und 3.2.3).

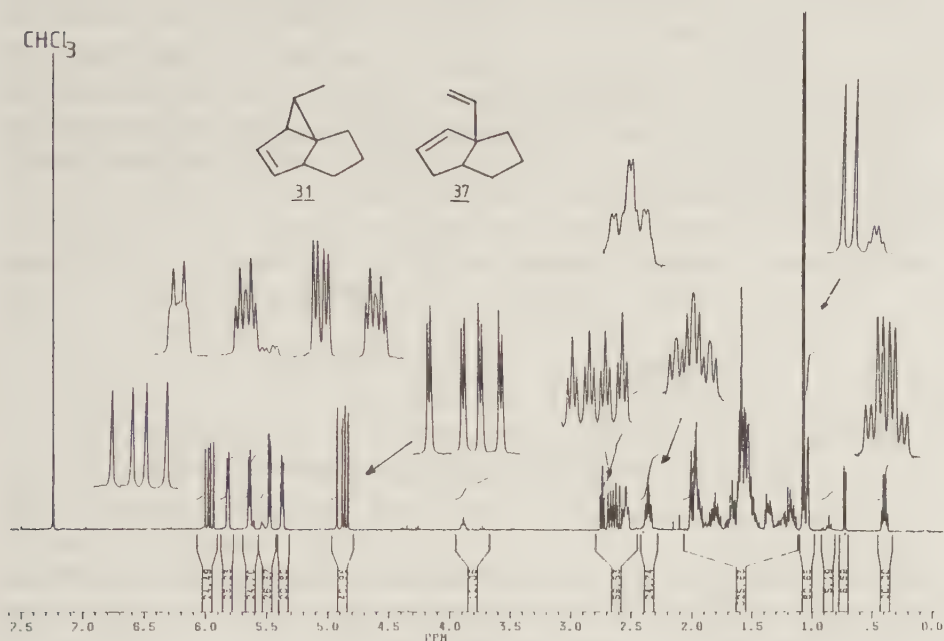
Ganz eindeutig wird die Struktur von 36 auch durch seine ¹³C-Daten belegt. Man findet neben nur zwei olefinischen Kohlenstoffen den einer Methylgruppe und einen quarternären bei ca. 40 ppm, der die Spiroverknüpfung in 36 dokumentiert, sowie jeweils drei Methylen- bzw. Methin-Kohlenstoffe.

Neben einem schon identifizierten Gerüst 30 ist die Strukturzuordnung in 36 eindeutig.

Die Verbindungen 1-Vinyl-cis-bicyclo[3.3.0]oct-2-en (37) und anti-2-Methyl-(1rC²,3tH,6cH)tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (31) konnten nur als 1:1-Gemisch aus der Umlagerung von 28 isoliert werden, wo sie zusammen einen Anteil von 6.9 % bilden. Ihre Identifizierung gelang durch Interpretation des ¹H-NMR, ¹³C-, DEPT-, COSY- und ¹H, ¹³C-korrelierten Spektrums (¹H-NMR s. Abb.25).

Wesentliche Zuordnungskriterien stammen auch aus 9 selektiven Entkopplungs- und 4 NOE-Differenz-Experimenten.

Die besonders charakteristischen Protonen des Tricyclus 31, wie 2s-H, 3-H, 10-H₃, 4-, 5- und 6-H, sind abgesetzte Signale, deren chem. Verschiebung und Kopplungsverhalten ansich, aber auch durch Vergleich mit den Tricyclen 22 und 30 eine eindeutige Zuordnung zuläßt. Die anti-Stellung der 2-Methylgruppe folgt aus NOE-Experimenten mit 6-H und 10-H₃.

Abb.25: ^1H -NMR-Spektrum von **37** und **31** (400 MHz, CDCl_3)

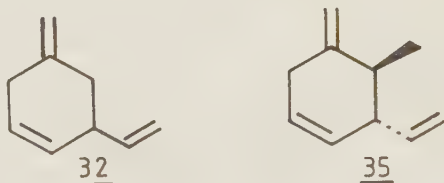
In beiden Versuchen zeigt sich keine Signalverstärkung. Wie bereits diskutiert (s. vorherige Seite), ergibt sich ein weiterer Hinweis aus der chem. Verschiebung von C_6 .

Für das Isomer **37** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die charakteristischen Verschiebungen und Kopplungen eines Vinylstrukturelements. Das Fehlen weiterer Kopplungen bedeutet eine Verknüpfung mit einem quarternären C-Atom, das auch im ^{13}C -NMR bei 58.11 ppm zu finden ist. Eine CH_2 - bzw. CH-Gruppe (DEPT) bei 109.95 bzw. 146.70 ppm bestätigt die Verknüpfung der Vinylgruppe mit einem Spirokohlenstoff.

Die verbleibenden zwei olefinischen Protonenresonanzen bei 5.38 und 5.63 ppm weisen durch ihre 5.8 Hz AB-Kopplung auf eine Fünfringdoppelbindung hin. Die Lage dieser Doppelbindung folgt aus dem Aufspaltungsmuster von 4s- bzw. 4a-H (s/a bez. Vinylgruppe) und weist sie als α -ständig zum Spiro-Kohlenstoff aus. Die Position der Doppelbindung wird auch durch einen plausiblen Bildungsmechanismus von **37** unterstützt (vergl. Kap. 4). Weitere Details der Strukturordnung von **31** und **37** sind in Kap. 6 zu finden.

Die restlichen drei identifizierten Kohlenwasserstoffe **35**, **39** und **41** bilden im analytischen Gaschromatogramm zusammen einen Anteil von 8.1 % (s. Schema 9).

Die mit 1.6 % geringfügigste Komponente **35**, von der ein 80 MHz ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Kap.6) vorliegt, wurde im wesentlichen durch Vergleich mit dem Großfeldspektrum der analogen Verbindung **32** identifiziert, mit der **35** ein sehr hohes Maß an Übereinstimmung zeigt.



Zusätzlich beobachtet man bei 1.10 ppm das Dublett (6.5 Hz) der Methylgruppe an C-5. Die trans-Stellung der Methylgruppe bezgl. der Vinylgruppe ist nach den bislang vorliegenden NMR-Daten nicht gesichert. Die postulierte trans-Anordnung resultiert jedoch aus dem Bildungsmechanismus von **35** (s. Kap. 4).

Das zu 3.5 % aus der Umlagerung von **28** resultierende (Z)-6-Ethylidencycloocta-1,3-dien (**39**), dessen Identifizierung ein Vergleich mit dem Spektrum von **34** erleichterte, zeigt in seinem 80 MHz-Spektrum (s. Kap.6) für 1-4-H im olefinischen Resonanzbereich ein Multiplett (5.45-5.95 ppm) von 4 Protonen, bei etwas höherem Feld (5.25 ppm) das Quartett (6.5 Hz) von 9-H und bei 2.78 ppm ein Dublett, das durch Kopplung mit 4-H (5 Hz) entsteht und von den bisallylischen Methylenprotonen an 5-C herrührt. Bei höchstem Feld (1.58 ppm) resoniert die C-9-Methylgruppe als Dublett (6.5 Hz). Da **39** das primäre Wasserstoffverschiebungsprodukt von **40** ist, sollte die Z-Stellung der Methylgruppe unverändert sein.

Das Produkt mit der längsten GC-Retentionszeit, das bei Pyrolyse von **28** zu 3.0 % entsteht, konnte als (E)-5-Ethylidencycloocta-1,3-dien (**41**) identifiziert werden.

Sein 80 MHz ^1H -NMR-Spektrum (s. Kap.6) weist es als weiteres Wasserstoffverschiebungsprodukt von **39** bzw. **40** aus. Fünf olefinische Protonen stehen sechs Methylenprotonen gegenüber.

Innerhalb des Multipletts von 1.45-1.80 ppm findet man das Dublett ($^3J_{10,9}=7$ Hz) der Methylgruppe. Die E-Stellung der Methylgruppe folgt aus zwei Befunden:

Da schon zwei Achtringtriene identifiziert sind, bleibt einem dritten Achtringtrien nur eine andere Stereochemie an C-9. Eine veränderte Anordnung der Methylgruppe dort ist mechanistisch plausibel zu erklären (vergl. Kap.4).

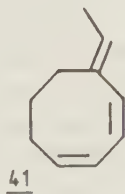
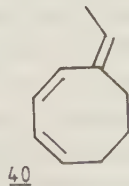
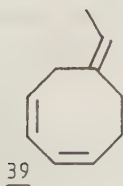
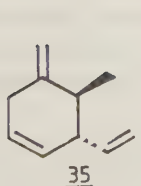
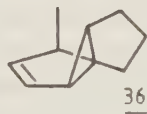
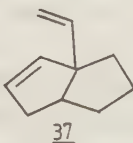
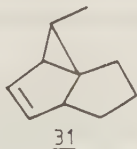
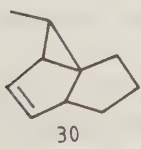
Ein weiterer Grund, der die (E)-Stellung der Methylgruppe in **41** bestätigt, liegt darin, daß bei der Thermolyse von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**29**) das durchkonjugierte Achtringtrien **41** Hauptprodukt der Umlagerung ist (s.Kap. 3.2.3).

3.2.2 Thermolyse von (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**28**) und syn-2-Methyltricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (**30**) in statischer Gasphase

Nachdem die Produkte der Isomerisierung von **28** isoliert und identifiziert waren, wurden das Edukt **28** und der Tricyclus **30** als Hauptprodukt der Isomerisierung in statischer Gasphase thermolysiert, um ihr Umlagerungsverhalten weiter zu untersuchen.

Beide Kohlenwasserstoffe, die in sehr hoher Reinheit vorlagen, wurden in Lösung aufgenommen und mit Ethylbenzol als Standard bei verschiedenen Temperaturen (s. Tab.10) thermolysiert.

Aus der Thermolyse von **28** in statischer Gasphase resultieren prinzipiell die gleichen Isomerisierungsprodukte (s.u.) wie unter Strömungsbedingungen.



Eine (Z) $\rightleftharpoons$ (E)-Isomerisierung des Ausgangsmaterials **28** konnte unter unseren Thermolysebedingungen ausgeschlossen werden. Die Umlagerung von **28** konnte bis zur vollständigen Abreaktion in die oben angeführten Kohlenwasserstoffe verfolgt werden, ohne daß das Summe-Produkt-Standardverhältnis signifikante Massenverluste angezeigt hätte.

Mit über 77 % bildet dann der Tricyclus **30** das eindeutige Hauptprodukt. Als weiteres dominierendes Produkt wird das durchkonjugierte Achtringdien **40** mit immerhin 16.3 % Anteil gefunden. Das Auftreten der beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffe als Hauptumlagerungsprodukte wurde auch bei der Thermolyse des analogen [4.2.0]-Systems **20** beobachtet.

Das Achtringtrien **39** mit nichtkonjugierter Ethylidengruppe tritt erst nach ca. einer Halbwertszeit von **28** in analytisch nachweisbarer Menge auf. Das eingestellte Gleichgewicht **40** $\rightleftharpoons$ **39** von ca. 96:4 liegt somit weit auf der Seite des konjugierten Isomers.

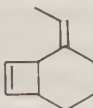
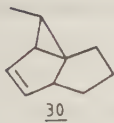
Das dritte Achtringolefin **41** erweist sich als ein spätes Folgeprodukt von **39** bzw. **40**, das unter statischen Gasphasenthermolysebedingungen bei 153 °C erst nach vier Halbwertszeiten von **28** zu 2.5 % beobachtet werden konnte. Ebenfalls erst nach dieser Zeitspanne konnte das Sechsringtrien **35** zu 0.72 % nachgewiesen werden. Der Anteil des Tricyclus **36** nimmt zwar kontinuierlich zu, hat aber nach Abreaktion von **28** 2 % noch nicht erreicht.

Gleichzeitig mit dem Hauptprodukt **30** beobachtet man mit nur geringem Retentionszeitunterschied auch das Epimere **31** mit anti-Stellung der Methylgruppe an C-2. Die Bildung des unter Strömungsthermolysebedingungen bei gleicher Retentionszeit auftretende **37** konnte durch Überprüfung auf einer zweiten analytischen GC-Säule ausgeschlossen werden.

Das über alle Thermolysezeitpunkte beobachtete Verhältnis von **30** zu **31** liegt innerhalb einer sehr geringen Schwankungsbreite bei 99:1. Ein nur geringfügig niedrigeres Verhältnis von 97.85 : 2.15 zeigte sich bei wiederholter Analyse der vereinigten Lösung aller Thermolyseproben (auch Vorversuche). Inwieweit **31** auch bzw. nur Produkt einer Umlagerung von **30** ist, sollte durch unabhängige Thermolyse von **30** untersucht werden.

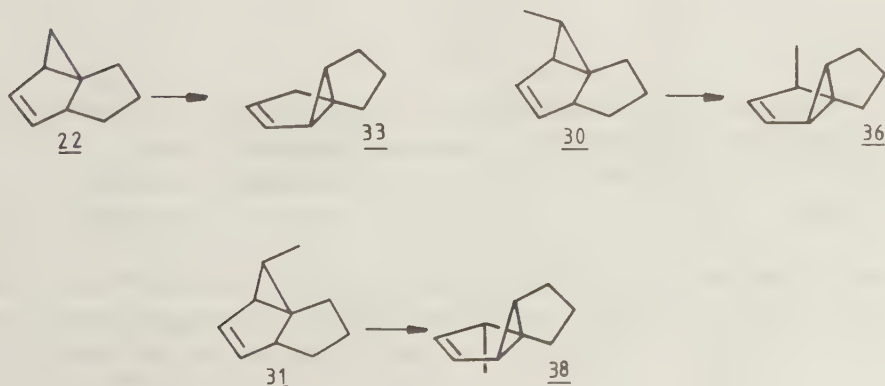
Wie Tab.10 zu entnehmen ist, verläuft die Abnahme von **30** in etwa um den Faktor >150 langsamer.

Tab.10: Umlagerungsgeschwindigkeiten von 28 und 30

	T[°C]	k[1/s]
 28	153.28	5.46×10^{-5}
	172.53	2.87×10^{-4}
 30	175.09	1.70×10^{-6}
	225.65	7.96×10^{-5}
	246.76	2.48×10^{-4}

Die Umlagerung von 30 wurde bei verschiedenen Temperaturen bis zu einem Umsatz von mehr als 90 % untersucht. Das Summe-Produkt-Standardverhältnis ließ nur unwesentliche Massenverluste erkennen. Unter den gaschromatographischen Analysebedingungen konnten alle bereits identifizierten Thermolyseprodukte getrennt beobachtet werden. Hauptprodukt der Umlagerung von 30 ist der Tricyclus 36. Mit jedoch fast gleichem Anteil entsteht das vinylsubstituierte Hexahydropentalen 37, dessen Bildung aus 30 mechanistisch sinnvoll interpretiert werden kann.

Das Epimere 31 entsteht aus 30 mit so langsamer Reaktionsgeschwindigkeit, daß der beobachtet Anteil an 31 bei der Thermolyse von 28 zu über 90 % (d.h. 10 % Folgereaktion $30 \rightarrow 31$) aus diesem gebildet worden sein muß.



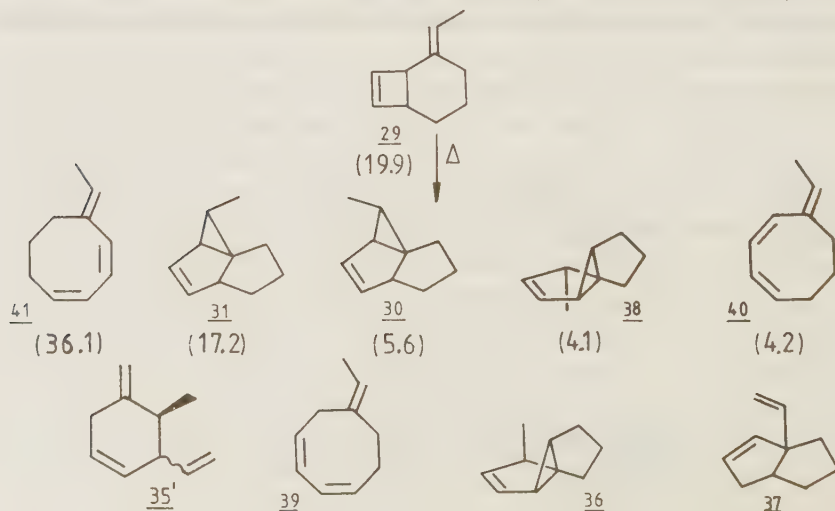
Einem weiteren Thermolyseprodukt von **30**, das bei höchster Temperatur (246.76 °C) und längster Reaktionszeit (245 min) zu maximal 2.88 % auftrat, ordnen wir, wie bereits in Kap. 3.2.1 erwähnt, die Struktur **38** zu.

Analog einer Umlagerung $22 \rightarrow 33$ und $30 \rightarrow 36$ (vergl. Kap. 4) sollte aus **31**, das eindeutig nachgewiesen wurde (AGC, NMR), eine Verbindung **38** resultieren. Spektroskopische Hinweise und das Thermolyseverhalten des (E)-[4.2.0] Olefins **29** stützen diese von uns als vorläufig betrachtetete Zuordnung.

3.2.3 Thermolyseverhalten von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**29**)

Zunächst wurde das (E)-Isomere **29** in Lösung unter identischen Bedingungen (390 °C, 0.001 Torr) wie das (Z)-Isomer **28** bis zu einem Umsatz von 80 % im Strömungssystem thermolysiert. Das Pyrolysat wurde auf drei verschiedenen analytischen GC-Säulen untersucht mit dem übereinstimmenden Ergebnis, daß sich in hohem Maße dieselben Produkte (Schema 10) bilden, wie im Fall der Thermolyse (u. Pyrolyse) von **28**, jedoch mit teilweise stark unterschiedlichen Prozentanteilen.

Schema 10: Strömungsthermolyse von **29** (390°C, 0.001 Torr)



Der identifizierte Anteil des Pyrolysats beträgt 91.8 %. Neben zwei Produkten mit jeweils 3.7 %, die bislang nicht identifiziert werden konnten, treten noch weitere Produkte mit zusammen 0.8 % Anteil auf.

Aufgrund der zur Verfügung stehenden geringen Substanzmenge konnte nur das mit 36.1 % als Hauptisomer vorliegende **41** präparativ abgetrennt und spektroskopisch identifiziert werden (vgl. Kap. 3.2.2). Alle anderen auch in Schema 10 aufgeführten Verbindungen werden durch Retentionszeitenvergleich mit den isolierten Produkten aus der Thermolyse von **28** auf drei verschiedenen GC-Säulen identifiziert.

Bei Thermolyse von **29** (98.12 % (E)) in statischer Gasphase bei 175.24 °C ($k = 5.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) bilden sich nicht alle Produkte, die unter Pyrolysebedingungen auftraten. Die Isomere **35**, **36** und **37** fehlen. Der unter statischen Gasphasebedingungen durchschnittlich identifizierte Anteil beträgt 97.9 % bei einem Summe-Produkt-Standardverhältnis, das signifikante Massenverluste ausschließt.

Anders als im Fall der Thermolyse von **28** ist hier das durchkonjugierte Achtringtrien **41** eindeutiges Hauptprodukt. Als einziges anderes Achtringisomer kann nur Verbindung **40** mit (Z)-Stellung der Methylgruppe identifiziert werden.

Weiteres Primärprodukt ist der Tricyclus **31**, dessen Epimer **30** ebenfalls mit signifikantem Anteil gebildet wird.

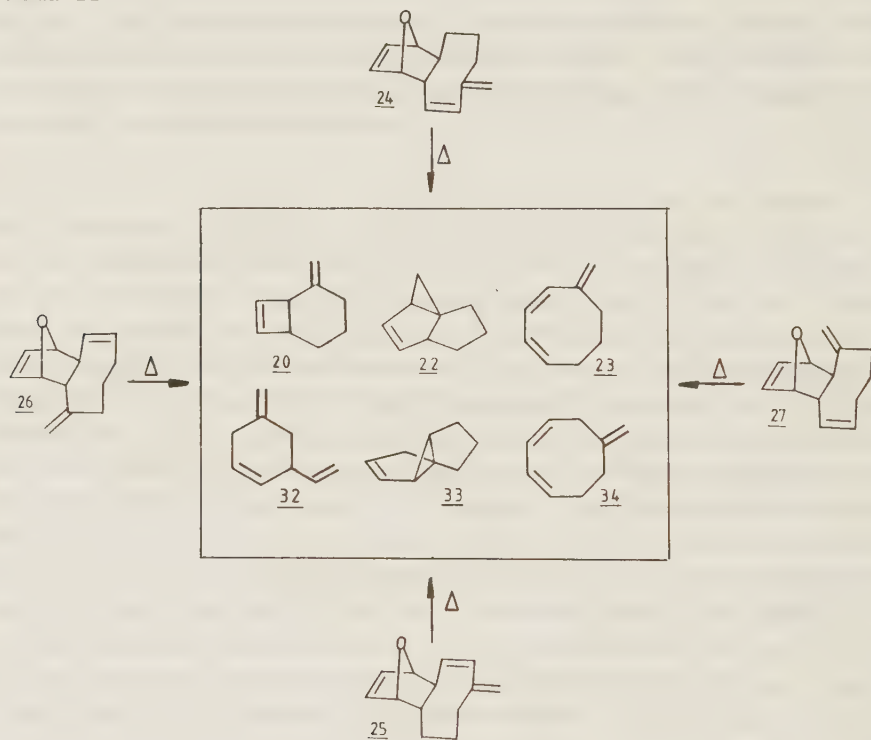
Mit zunehmender Thermolysedauer wird das Verhältnis von **31** zu **30** größer. Ein als Folgeprodukt von **30** in Betracht kommendes Isomer **37** wird nachweislich nicht gebildet. Die isomeren Tricyclen **36** und **38** treten bei gleicher Retentionszeit zu maximal 1.2 % auf. Analyse auf einer anderen GC-Säule zeigt, daß **38** bevorzugt gebildet wird.

3.3 Kinetik der Thermolyse der 5-Methylen-13-oxa-tricyclo-[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene (**24**) bzw. (**25**) und 8-Methylen-13-oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene (**26**) bzw. (**27**)

Die synthetisierten hochreinen Furanaddukte **24**, **25**, **26** und **27** wurden in der Gasphase (10 ml Glasampullen) im Temperaturbereich von 155 - 190 °C thermolysiert.

Aus allen vier Addukten bilden sich übereinstimmend und reproduzierbar cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**20**) und die auch aus diesem resultierenden fünf Isomerisierungsprodukte **22**, **23**, **32**, **33** und **34** (Schema 11).

Schema 11



Als interne Standards der Thermolyse dienten Ethylbenzol (bezgl. der C_9H_{12} Isomere) und n-Pentadecan (bezgl. der Addukte).

Bei der gaschromatographischen Analyse wurde ein automatisches Säulentemperaturprogramm verwendet, um sowohl die Edukte (**24** bis **27**) wie auch die Retro-Diels-Alder Folgeprodukte des jeweiligen Startmaterials im gleichen Chromatogramm getrennt beobachten zu können. Pro Analyse ergab sich eine Laufzeit von 2 h.

Um die Integralfächenwerte von Edukten ($C_{13}H_{16}O$) sowie Thermolyseprodukten (C_9H_{12}) im richtigen Verhältnis miteinander vergleichen zu können, wurde ein Eichkorrekturfaktor bestimmt (s. Kap.6). Das Summe-Produkt-Standard-Verhältnis erwies sich innerhalb einer

Fehlerbreite von wenigen Prozenten als zeitlich konstant. Massenverluste > 8 % waren nur in wenigen Ausnahmefällen zu verzeichnen und insgesamt akzeptabel aufgrund der hohen katalytischen Empfindlichkeit der Edukte. Die Abnahme des jeweiligen Startmaterials wurde aus dem direkten Verhältnis von Edukt zu Pentadecan zum selben Verhältnis der Lösung zur Zeit $t=0$ ermittelt.

Für jedes der vier Furanaddukte resultierte ein Zeitgesetz 1. Ordnung, nach dem sich die in Tabellen 11 bis 14 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten berechnen.

Tab.11: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 24,
 $T_M = 172.28 \text{ } ^\circ\text{C}$

$T[^\circ\text{C}]$	$(k \pm \sigma) \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	- r	$C_O[\%]$
155.65	1.6005 ± 0.0392	0.99910	98.5
169.52	6.4369 ± 0.0232	0.99998	100.6
179.05	15.6530 ± 0.2396	0.99965	97.8
188.90	37.9100 ± 0.7546	0.99960	96.8

Tab.12: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 25,
 $T_M = 173.18 \text{ } ^\circ\text{C}$

$T[^\circ\text{C}]$	$(k \pm \sigma) \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	- r	$C_O[\%]$
156.15	1.5692 ± 0.0384	0.99910	95.7
170.31	6.8394 ± 0.1140	0.99972	104.1
179.35	15.8680 ± 0.3601	0.99897	96.5
190.21	42.8650 ± 0.4930	0.99987	100.6

Tab.13: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 26,
 $T_M = 173.03 \text{ } ^\circ\text{C}$

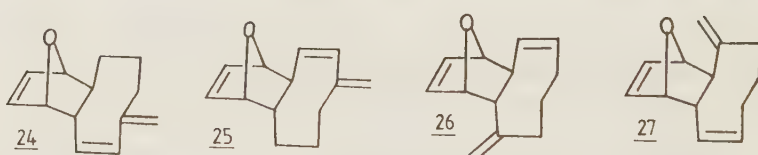
$T[^\circ\text{C}]$	$(k \pm \sigma) \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	- r	$C_O[\%]$
156.76	0.5612 ± 0.0032	0.99995	98.5
169.12	1.9403 ± 0.0110	0.99995	96.4
178.85	5.0562 ± 0.0273	0.99994	98.3
189.29	12.9180 ± 0.0762	0.99993	98.0

Tab.14: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 27,
 $T_M = 173.18^\circ\text{C}$

$T [^\circ\text{C}]$	$(k \pm \sigma) \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	$-r$	$C_0 [\%]$
155.85	0.7032 ± 0.0109	0.99976	98.9
169.52	2.7317 ± 0.0444	0.99961	100.8
179.05	6.7469 ± 0.0548	0.99987	99.9
190.51	18.9190 ± 0.1227	0.99994	101.6

Lineare Regression mit den logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten und reziproker Temperatur lieferten für die vier Furanaddukte 24 - 27 mit guter Korrelation ($r > -0.9999$) entsprechende Arrheniusgleichungen, deren graphische Darstellungen in den Abb.26 bis 29 wiedergegeben sind. Die resultierenden Aktivierungsdaten sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tab.15 : Aktivierungsparameter der Furanaddukte 24 - 27

				
$E_a \pm \sigma$ [kcal/mol]	37.46 ± 0.13	38.34 ± 0.32	38.18 ± 0.21	37.56 ± 0.36
(kJ/mol)	(156.8 ± 0.5)	(160.5 ± 1.3)	(159.8 ± 0.9)	(157.2 ± 0.2)
$\log A \pm \sigma$	14.30 ± 0.06	14.72 ± 0.16	14.16 ± 0.10	13.98 ± 0.02
r	- 0.99999	- 0.99993	- 0.99997	- 0.99999
$\Delta H^\#_{T_M} \pm \sigma$ [kcal/mol]	36.58 ± 0.13	37.45 ± 0.32	37.29 ± 0.21	36.67 ± 0.04
(kJ/mol)	(153.1 ± 0.5)	(156.8 ± 1.3)	(156.1 ± 0.8)	(153.5 ± 0.2)
$\Delta S^\#_{T_M} \pm \sigma$ [cal/molK]	4.11 ± 0.27	6.01 ± 0.73	3.45 ± 0.46	2.46 ± 0.09
(J/molK)	(17.2 ± 1.1)	(25.2 ± 3.1)	(14.4 ± 1.9)	(11.5 ± 0.4)
$\Delta G^\#_{T_M} \pm \sigma$ [kcal/mol]	34.75 ± 0.18	34.77 ± 0.46	35.75 ± 0.29	35.49 ± 0.04
(kJ/mol)	(145.5 ± 0.7)	(145.6 ± 1.9)	(149.7 ± 1.2)	(148.6 ± 0.2)

Unter Anwendung der Theorie des Übergangszustands errechnen sich die für die mittlere Meßtemperatur T_M (vergl. Tab.11 bis 14) angegebenen Aktivierungsparameter $\Delta H^\#_{TM}$, $\Delta S^\#_{TM}$ und $\Delta G^\#_{TM}$, die ebenfalls in Tabelle 15 aufgeführt sind.

Abb. 26 - 29 : Arrhenius-Diagramme für die Thermolysen von 24, 25, 26 und 27

Abb.26:

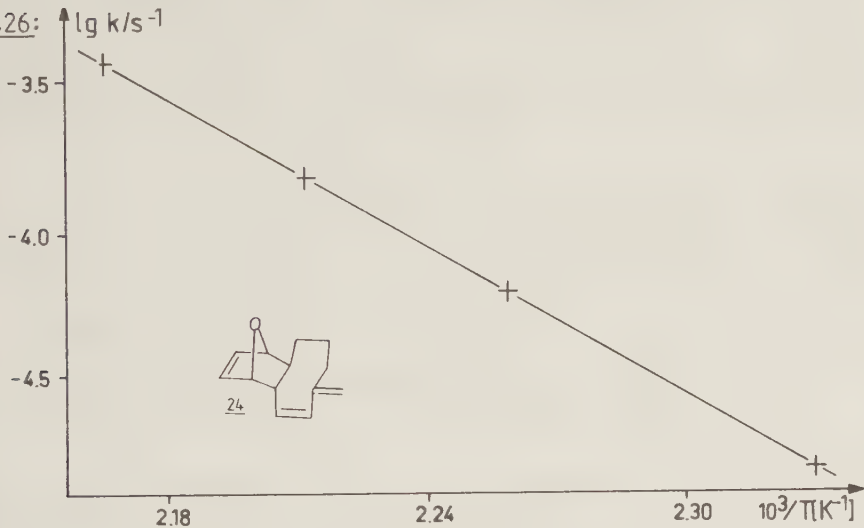


Abb.27:

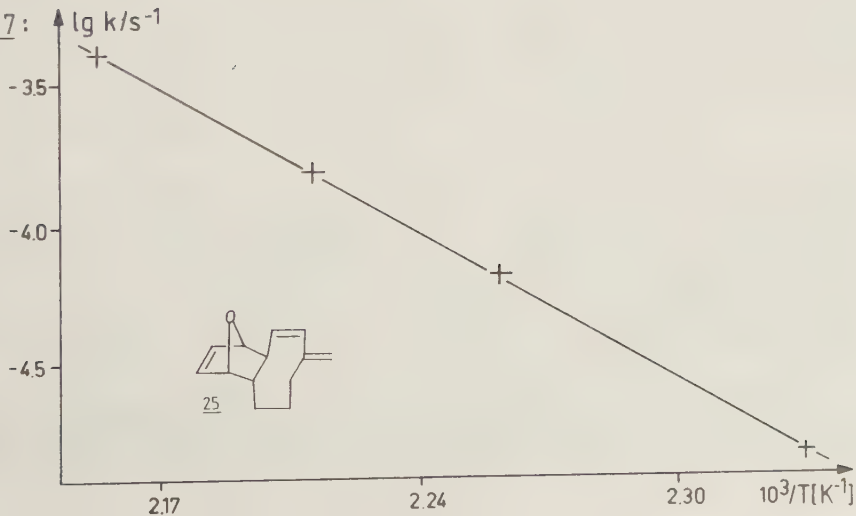
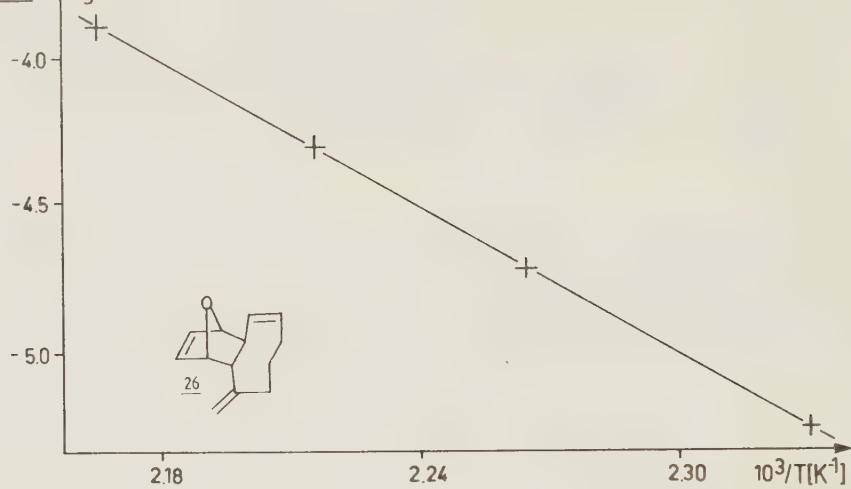
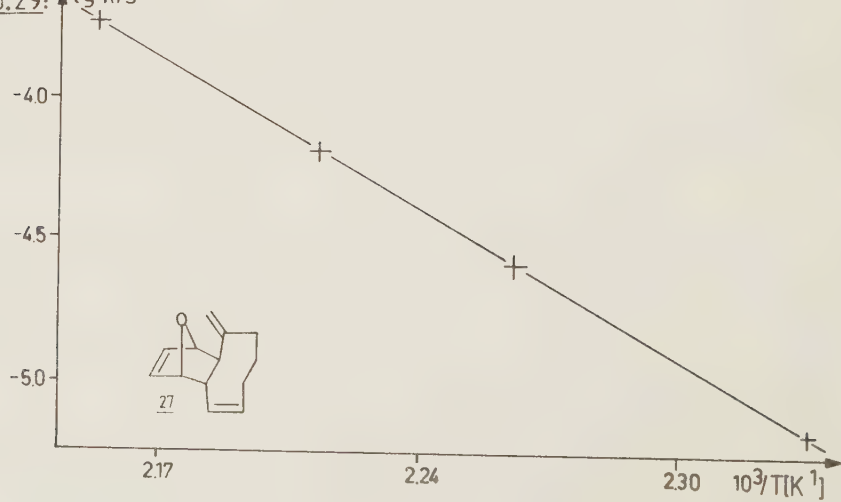


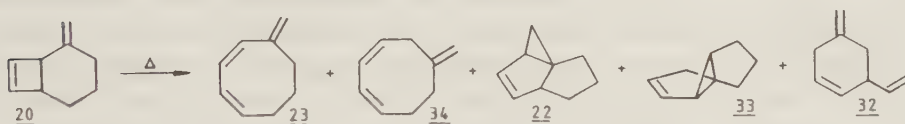
Abb.28: $\lg k/s^{-1}$ Abb.29: $\lg k/s^{-1}$ 

4. Diskussion

4.1 Zum Umlagerungsverhalten im methylen-substituierten Bicyclo-[4.2.0]octen-System

Das Thermolyseverhalten von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]-oct-7-en (**20**)* wurde unter Strömungsthermolysebedingungen und in statischer Gasphase untersucht. Es bilden sich ausschließlich und reproduzierbar fünf Thermolyseprodukte.

Neben den zwei Achtringtrienen **23** und **34** beobachtet man die zwei Spiroolefine **22** und **33** sowie das monocyclische Sechsringolefin **32**.



Durch unabhängige Gasphasenthermolyse der Folgeprodukte von **20** wurde deren wechselseitiges Isomerisierungsverhalten bestimmt.

Bevor die Aufmerksamkeit auf die Bildungsmechanismen dieser Umlagerungsprodukte von **20** gelenkt wird, sei eine Betrachtung der energetischen Gesichtspunkte der Ringöffnung von **20** vorangestellt.

Die für **20** aus seiner Kinetik abgeleiteten Energieparameter (s. Tab.16) sind konsistent mit einer homogenen, irreversiblen Reaktion 1. Ordnung. Die gefundenen kinetischen Daten liegen in der erwarteten Größenordnung, wenn man beispielsweise zum Vergleich die Daten für Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (**12**) heranzieht.

Gegenüber dem Wert, den Frey¹⁴⁾ und Bloomfield¹⁵⁾ für das unsubstituierte System **12** bestimmt haben, ergibt sich aus der Einführung der Exomethyldoppelbindung eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 7 kcal/mol, die auf eine konjugative Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die daraus resultierende geringere Fle-

*Da das chirale Edukt **20** in dieser Arbeit nur in seiner optisch inaktiven Racematform eingesetzt wurde, können die chiralen Produkte **22**, **23**, **32**, **33** und **34** ebenfalls nur optisch inaktiv vorliegen. Es ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt.

Tab.16: Aktivierungsparameter einiger Cyclobuten-Butadien Ringöffnungen

Cyclobuten		E_A [kcal/mol]	log A	Lit.
		32.9	13.4	45
	4	45.5	14.3	9
	5	39.5	14.0	10
	8	37.8	13.6	7
	12	43.2	14.1	14,15
	15	$(38.0)\Delta G^\ddagger$	-	11
	20	36.2	13.3	diese Arbeit

xibilität im Übergangszustand führt zu einer teilweisen Einschränkung von Rotation und Vibration, was sich in einem kleineren A-Faktor ausdrückt.

Ein völlig analoges Verhalten beobachtet man bei Vergleich der [3.2.0]-Systeme **4** und **8**⁷⁾). Die Aktivierungsenergieabsenkung beträgt dort 7.7 kcal/mol bei ebenfalls verringertem A-Faktor.

Da Frey für das unsubstituierte [3.2.0]-Stammsystem **4** eine Aktivierungsbarriere für den homolytischen Bindungsbruch der zentralen Bindung von 55-60 kcal/mol abschätzen konnte⁹⁾, scheidet eine diradikalische Cyclobutenringöffnung sowohl für das [3.2.0]- wie auch auf der Grundlage der gemessenen Aktivierungsenthalpien von **12** und **20** - für das [4.2.0]-System aus.

Neben Energieabschätzungen zur Unterscheidung zwischen pericyclischen und diradikalischen Reaktionsabläufen, bietet sich ein von Doering, Roth und Prinzbach entwickeltes Konzept⁴⁷⁾ an.

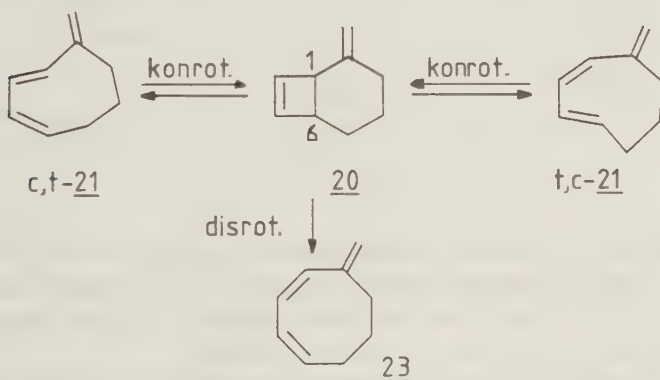
Bezogen auf einen berechneten hypothetischen Referenzübergangszustand (= Diradikalmodell) wird ein im Rahmen dieses Konzeptes definierte Übergangszustands-Resonanzenergie ("energy of concert") positiv sein im Fall einer "verbotenen" und negativ im Fall einer "erlaubten" pericyclischen Reaktion. Naturgemäß hätten Diradikalreaktionen Resonanzenergien nahe Null.

Für die Diels-Alder-Reaktion konnte gezeigt werden, daß hier erhebliche negative Übergangszustands-Resonanzenergien resultieren. Für Cyclobutenringöffnungen im [3.2.0]- bzw. [4.2.0]-System sollte man dann ebenfalls negative Übergangszustands-Resonanzenergien erwarten, sofern diese konzertiert verlaufen.

Einer elektrocyclischen Ringöffnung in **20** bzw. **12** blieben dann prinzipiell zwei pericyclische Alternativen:

a) Der zentrale Bindungsbruch in **20** erfolgt konzertiert über einen nach Woodward-Hoffmann "erlaubten" aromatischen Übergangszustand durch konrotatorische Drehung von C_1 und C_6 , woraus zwei gespannte, konjugierte Methylen-cis-trans-Cyclooctadiene **21** resultieren sollten.

Diese Primärprodukte sollten ihre hohe Ringspannung durch Folgereaktionen abbauen.

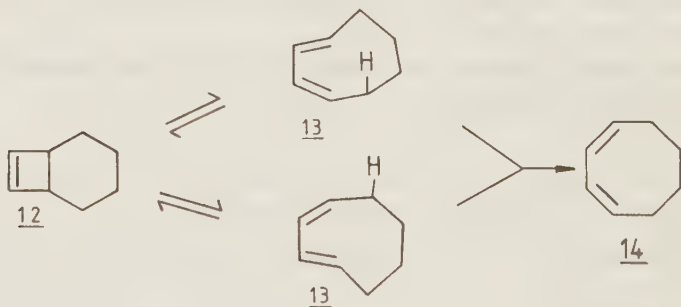


b) Die erhebliche Ringspannung der cis,trans-Achtringdiene mit einem zusätzlichen sp^2 -Zentrum wird durch einen disrotatorischen Prozeß vermieden, der trotz anti-bindender Wechselwirkung eine energetische Bevorzugung erfährt, und primär direkt zu dem durchkonjugierten Achtringtrien **23** führen sollte.

Einen Beweis für das Auftreten bzw. intermediäre Durchlaufen der gespannten Cycloalkatriene *t,c*-21 und *c,t*-21 zu erbringen, war zentrales Thema dieser Arbeit.

Schon ein erster Blick auf das Spektrum der identifizierten Isomerisierungsprodukte von 20 favorisiert die mechanistische Alternative a).

Anders als bei der Umlagerung von 12, die aus Symmetriegründen als Isomerisierungsprodukt nur 14 ergibt, bietet die 2-Methylensubstitution als regiochemische Markierung in 20 einmal die Möglichkeit, Isomerisierungsprodukte als Folgeprodukte entweder aus *c,t*-21 oder *t,c*-21 resultierend zu identifizieren. Zum anderen sollten im bislang hypothetischen *t,c*-21 durch die *exo*-Methylengruppe sowie durch die terminale *trans*-Doppelbindung unter den Ringöffnungsbedingungen schnelle [1,5]H-Verschiebungen im Gegensatz zum analogen 13 bzw. *c,t*-21 aus strukturellen Gründen nicht möglich sein.

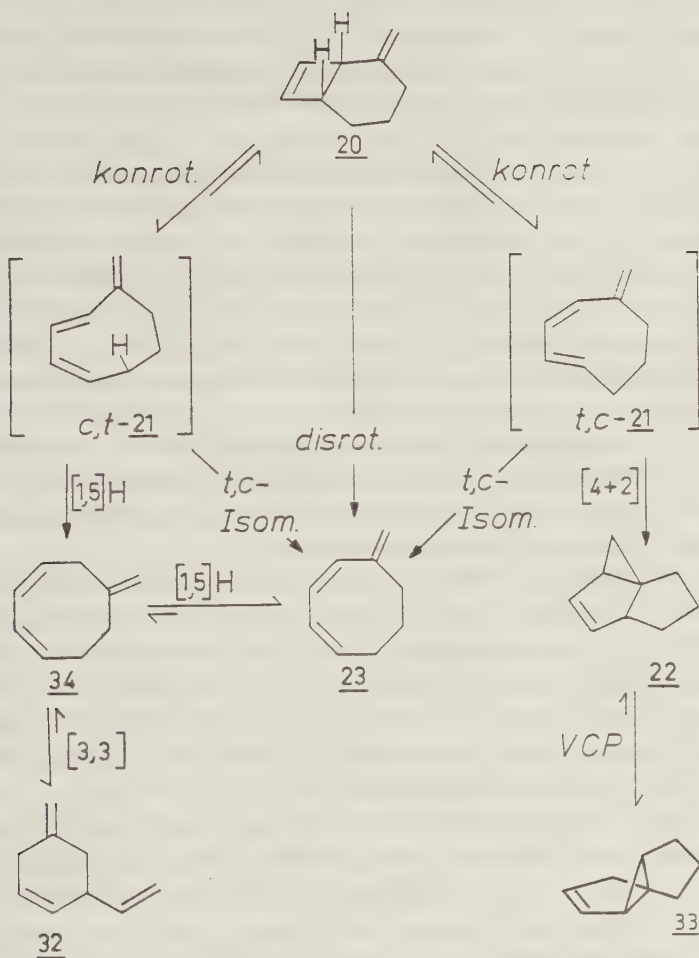


Diese Konstellation bietet gute Voraussetzungen, durch Interpretation der Bildungsmechanismen der betrachteten Isomerisierungsprodukte 22, 23, 33, 34 und 32 Rückschlüsse auf das intermediäre Durchlaufen von *c,t*-21 und *t,c*-21 zu ziehen.

In der Tat ist auf der Grundlage des Thermolyseverhaltens von 20 sowie aller seiner Isomerisierungsprodukte und auf der Basis der Resultate von Abfangversuchen (s.u.) die Aufstellung eines detaillierten mechanistischen Schemas (s. Schema 12) gerechtfertigt, indem *c,t*-21 und *t,c*-21 als Intermediate involviert sind.

Im folgenden soll nun die Relevanz dieses Schemas verifiziert werden. Erlaubte konrotatorische Ringöffnung von 20 sollte primär zu den zwei gespannten 5-Methylen-*trans,cis* und/oder *cis,trans*-1,3-

Schema 12: Bildungswege der Thermolyseprodukte von 20



Cycloalkadienen (*t,c*-21 und *t,c*-21) führen, je nachdem ob 20 entgegen oder im Uhrzeigersinn öffnet. Trotz des Achtrings sollten *c,t*-21 und *t,c*-21 erheblich gespannt sein.

Die relevanten Spannungsenergien lassen sich aus der Differenz MM2-berechneter Bildungsenthalpien und spannungsfreier Bildungswärmen nach Benson ⁶⁶⁾ ermitteln oder direkt Kraftfeldberechnungen entnehmen. In Tab.17 sind die berechneten Bildungswärmen und Spannungsenergien (MM2) aller in Schema 12 aufgeführten Kohlenwasserstoffe angegeben.

Tab.17 : Berechnete Bildungswärmen und Spannungsenergien von 20 und seinen Thermolyseprodukten

Verbindung	ΔH_f° [kcal/mol; MM2]	E_S [kcal/mol; MM2]
20	51.40	40.63
23	36.10	11.56
34	41.41	13.28
c,t-21	62.74	38.21
t,c-21	59.71	35.18
22	36.09	45.38
22a	50.29	59.58
33	33.75	42.97
32	40.92	8.11

Aufgrund ihrer spannungsbedingten hohen Reaktivität und den für ihre direkte Beobachtung zu hohen Thermolysetemperaturen (167 - 213 °C) gehen beide Achtringzwischenprodukte 21 schnelle Folgereaktionen ein, um ihre Spannung abzubauen.

Bei geeigneter Generierungsmethode von c,t-21 und t,c-21 sollten beide gespannten Isomere jedoch bei tiefen Temperaturen stabil sein. Cis,trans-1,3-Cyclooctadien (13), das in Substanz handhabbar ist¹⁷⁾, isomerisiert bei 90 °C mit einer Halbwertszeit von 34 min zu Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12)¹⁶⁾²²⁾. Nur ein zusätzliches sp²-Zentrum in c,t-21 und t,c-21 sollte deren Beobachtung von daher unter Tieftemperaturbedingungen nicht vereiteln.

Einfachste Stabilisierungsmöglichkeit der cis,trans-Achtringprodukte 21 wäre eine geometrische Isomerisierung der jeweiligen trans-Doppelbindung, die aus beiden Zwischstufen zu 23 führen würde.

Einer Abschätzung zufolge* , beträgt die Barriere der trans,cis-Isomerisierung in c,t-21 bzw. t,c-21 zu 23 17.1 bzw. 20.2 kcal/mol. Aufgrund der Höhe dieser Barrieren kann zumindest die Beteiligung einer direkten trans - cis-Isomerisierung an der Folgereg-

* Barriere in c,t-21 : Barriere in trans-1,3,5-Hexatrien⁴⁹⁾ (43.7 kcal/mol) - Spannungsenergiedifferenz c,t-21 und 23 (26.6 kcal/mol) = 17.1 kcal/mol;

Barriere in t,c-21 : Barriere in cis-Buten⁵¹⁾ (62.8 kcal/mol) - Pentadienylresonanzenergie⁵⁰⁾ (19 kcal/mol) - Spannungsenergieunterschied von t,c-21 und 23 (23.6 kcal/mol) = 20.2 kcal/mol.

aktion von c,t-21 und t,c-21 zunächst nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Ein derartiger zweistufiger Reaktionsweg zu 23 wäre von einer direkten disrotatorischen, W.H.-verbotenen Bildung dieses Produktes aus 20 zunächst nicht zu unterscheiden.

Als alleiniger direkter Reaktionsweg, wie auch als bevorzugter Weg aus c,t-21 und t,c-21 scheidet diese Alternative jedoch aufgrund des beobachteten Produktspektrums aus.

Entscheidende Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Höhe des Übergangszustands der Reaktion ausgehend von 20 zu. Addiert man die gemessene Aktivierungsenthalpie für die Abnahme von 20 (35.1 kcal/mol) zu seiner kraftfeldberechneten Bildungsenthalpie (51.4 kcal/mol), so ergibt sich für den Übergangszustand der Isomerisierung eine Energie von 86.5 kcal/mol. Dieser Wert läge damit 6.1 bzw. 4.7 kcal/mol über den kraftfeldberechneten Übergangszuständen der trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierungen c,t-21 $\rightarrow$ 23 (ÜZ : 80.4 kcal/mol) bzw. t,c-21 $\rightarrow$ 23 (ÜZ : 81.8 kcal/mol) (Schema 13). Für die geometrische Isomerisierung der trans-Doppelbindung in c,t-21 ergibt sich aufgrund unserer MM2-Rechnung 17.7 kcal/mol, für die in t,c-21 ein Wert von 22.1 kcal/mol.

Alternativ kann die Höhe der Übergangszustände in guter Übereinstimmung auch wie folgt abgeschätzt werden: ΔH_f° (MM2, c,t-21 bzw. t,c-21) + Barriere in 1,3,5-Hexatrien⁴⁹⁾ (43.7 kcal/mol) -

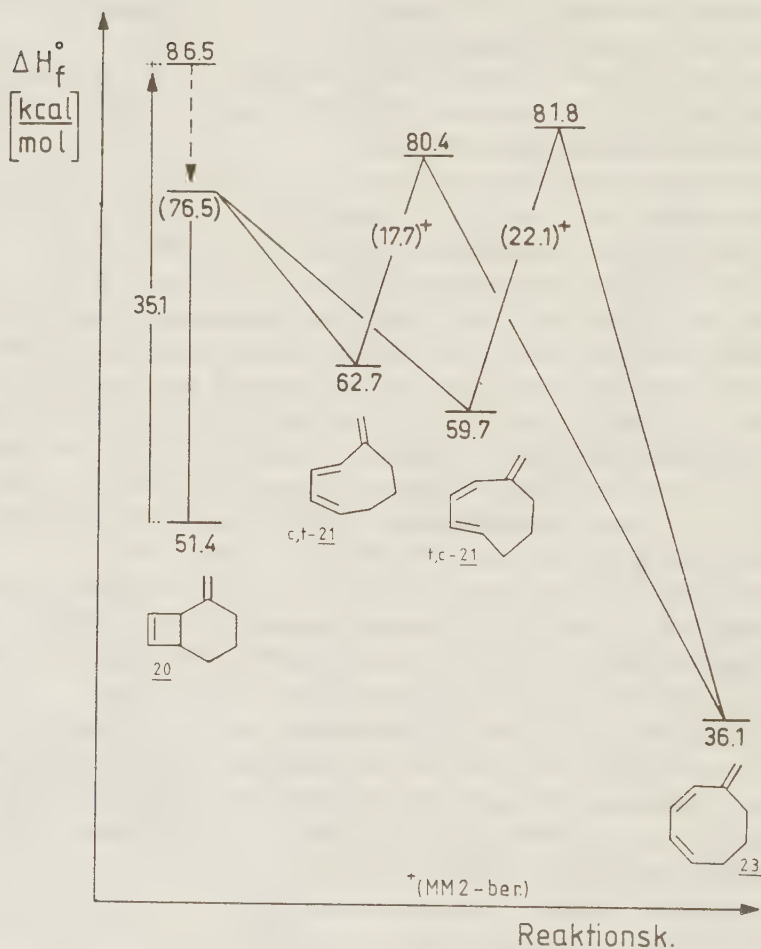
ΔSE (c,t-21 bzw. t,c-21 zu 23) = 79.8 bzw. 79.9 kcal/mol.

Aufgrund eines formalen Übergangszustands von 86.5 kcal/mol, der deutlich über denen der Rotationsbarriere der cis,trans-Diene 21 liegt, müßte unabhängig generiertes c,t-21 bzw. t,c-21 (s. Ergebn. d. Thermolyse von 24-27) ausschließlich zu 23 reagieren, was jedoch nicht experimentell beobachtet wird.

Vielmehr muß die formale Übergangszustandsenergie von 86.5 kcal/mol als ein Wert angesehen werden, der sich aus der Aktivierungsenthalpie der konrotatorischen Ringöffnung und denen der Folgeisomerisierungen der cis,trans-Diene 21 zusammensetzt.

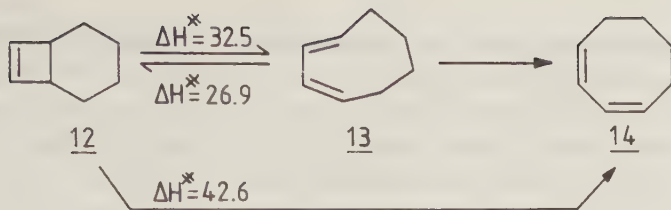
Für das [4.2.0]-Stammsystem 12 konnte Bloomfield^{15b)} einmal die Aktivierungsenthalpie der Recyclisierung 13 $\rightarrow$ 12 zu 26.9 kcal/mol bestimmen, zum anderen aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit

Schema 13 : Schematisches Enthalpiediagramm für die *trans,cis*-Isomerisierungen in **21**



des Gleichgewichts $12 \rightleftharpoons 13$ einen Stabilitätsunterschied von $\Delta\Delta H_f^\circ = 5.6$ kcal/mol berechnen*. Aus der Addition dieser beiden Werte ergibt sich die Aktivierungsenthalpie der Cyclobutenringöffnung $12 \rightarrow 13$ zu 32.5 kcal/mol. Dieser Wert liegt rund 10 kcal/mol unter dem für die scheinbar disrotatorisch verlaufende Gesamtreaktion $12 \rightarrow 14$, für die Frey¹⁴⁾ einen Wert von $\Delta H^\ddagger = 42.6$ kcal/mol bestimmte.

*Die von uns kraftfeldberechnete Enthalpiedifferenz $\Delta\Delta H_f^\circ$ beträgt 4.4 kcal/mol. [$\Delta H_f^\circ(12) = 34.7$; $\Delta H_f^\circ(13) = 39.1$, $\Delta H_f^\circ(14) = 19.2$ kcal/mol]



Bezogen auf eine berechnete Bildungsenthalpie für 12 von $\Delta H_f^{\circ}(12) = 34.70$ kcal/mol liegt der Übergangszustand seiner Isomerisierung demnach nicht bei 77.3 kcal/mol sondern bei 67.2 kcal/mol. In erster Näherung sollte deshalb der eigentliche Übergangszustand der Cyclobutenringöffnung in unserem [4.2.0]- System 20 ebenfalls ca. 10 kcal/mol unterhalb der Summe aus Bildungs und gemessener Aktivierungsenthalpie liegen. Ein hiernach abgeschätzter Übergangszustand läge bei 76.5 kcal/mol (vgl. Schema 13).

In zweiter Näherung kann man die Aktivierungsenthalpie der electrocyclischen Ringöffnung von 20 zu t,c-21 bzw. c,t-21 auch abschätzen, wenn man annimmt, daß die für die Isomerisierung 13 $\rightarrow$ 12 gemessenen Barriere von 26.9 kcal/mol durch die Einführung einer exo-Methylengruppe um ca. 7 kcal/mol abgesenkt wird, und daß der Spannungsenergieunterschied von 13 und c,t-21 (6.89 kcal/mol) bzw. t,c-21 (3.86 kcal/mol) diese Barriere ebenfalls absenkt.

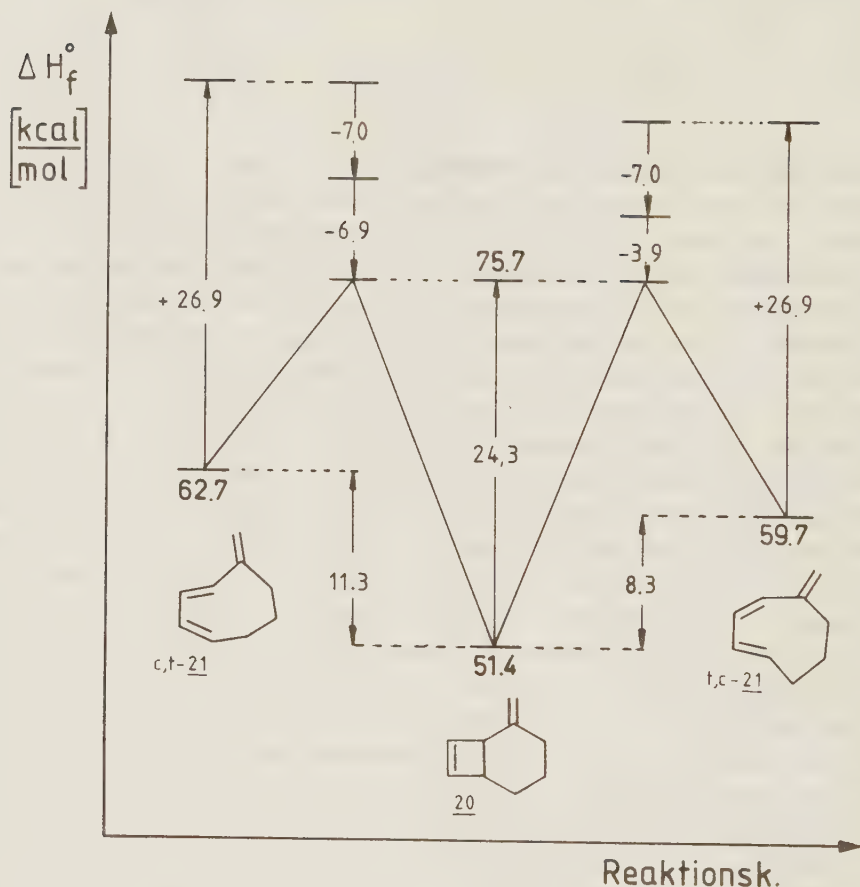
Unter Berücksichtigung der jeweiligen Bildungsenthalpiedifferenz von 20 und c,t-21 (11.34 kcal/mol) bzw. t,c-21 (8.31 kcal/mol) ergibt sich eine abgeschätzte Aktivierungsenthalpie für die Cyclobutenringöffnung in 20 von 24.35 kcal/mol und damit eine Übergangszustandsenergie von 75.75 kcal/mol.

Die Energien beider Übergangszustände, die hier aufgrund obiger Abschätzung rechnerisch gleich erhalten werden, liegen deutlich unterhalb der Übergangszustände einer trans,cis-Isomerisierung von 21. Eine direkte trans,cis-Isomerisierung in 21 sollte daher nicht mit ihrer Recyclisierung zu 20 konkurrieren können, was experimentell auch beobachtet wurde.

Das Fazit der bisherigen Betrachtungen beantwortet jedoch nicht die Frage, wie sich die cis,trans-Diene 21 zu den beobachteten Isomerisierungsprodukten (vgl. Schema 12) stabilisieren.

Dien 21 mit terminaler cis-Doppelbindung könnte sich zunächst durch sigmatrope [1,5]H-Verschiebung zum nicht durchkonjugierten Achtringprodukt 34 stabilisieren und sich nachfolgend durch eine

Schema 14: Abschätzung der Barriere für die Electrocyclisierung von 20



weitere [1,5]-Verschiebung mit seinen thermodynamisch stabileren Isomeren 23 ins Gleichgewicht setzen. Das Gleichgewicht $34 \rightleftharpoons 23$ liegt unter den Thermolysebedingungen zeitunabhängig bei 4 : 96. Bloomfield^{15b)} konnte für eine [1,5]H-Verschiebung im cis,trans-Cyclooctadien 13 eine Geschwindigkeitskonstante von $7.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ für 150 °C abschätzen. Bezogen auf unsere mittlere Meßtemperatur von 190 °C sollte man eine ca. 16-18 fache Geschwindigkeitsbeschleunigung erwarten können, die zu einem k-Wert im Bereich von 10^{-4} s^{-1} führen würde.

Darüberhinaus sollte eine größere freiwerdende Ringspannungsenergie-differenz der Reaktion $c,t\text{-}21 \rightarrow 34$ verglichen mit der von $13 \rightarrow 14$ (ca. 1-2 kcal/mol) eine [1,5]H-Verschiebung in unserem System weiter beschleunigen, so daß auch zwei konsekutive [1,5]H-Verschiebungen zu **23** keinesfalls langsamer sein sollten als die gemessene Geschwindigkeit der Gesamtabnahme von **20**.

Reaktionsgeschwindigkeiten der [1,5]H-Verschiebungen in cis,cis-Cyclooctadienen sind unter unseren Thermolysebedingungen hinreichend schnell¹⁸⁾⁴⁸⁾. So errechnet sich für die [1,5]H-Verschiebung bei 190 °C in 1,3-Cyclooctadien eine Geschwindigkeitskonstante von $k \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ¹⁸⁾, für die in 1,3,6-Cyclooctatrien ein Wert von $k = 2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; dies entspricht Halbwertszeiten von ca. 11.5 bzw. 0.5 min.

Das Methylenvinylcyclohexen **32** stellt kein Primärprodukt der Thermolyse von **20** dar, und kann daher nicht zur Klärung des Ringöffnungsmechanismus von **20** beitragen. **32** wird erst nach langen Thermolysezeiten vermehrt gebildet und wird dann gegenüber **23** zum Hauptprodukt. Aus unabhängigen Kontrollthermolysen von **23**, **34** und **32** ergibt sich, daß aus dem schnell eingestellten Gleichgewicht $23 \rightleftharpoons 34$ langsamer **32** gebildet wird, und dieses noch langsamer zum Gleichgewicht zurückführt. Die Bildung von **32** kann über eine Cope-Umlagerung⁵²⁾ von **34**, das ein 1,5-Hexadien-Strukturelement enthält, erklärt werden.



Der Mechanismus der Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen ist variabel⁵³⁾⁵⁴⁾; mit gemessenen Aktivierungsparametern und beobachteter Stereochemie steht in den meisten Fällen der konzertierte [3,3]-sigmatrope Prozeß in Einklang, in anderen Fällen ist ein zweistufiger Verlauf über ein 1,4-Cyclohexadiyl zu diskutieren⁵³⁾⁵⁵⁾.

Allein aus konformativen Gründen ist für die reversible Umlagerung $34 \rightleftharpoons 32$ eine [3,3]-sigmatrope Cope-Umlagerung über einen sesselähnlichen Übergangszustand naheliegend.

Das Gleichgewicht zwischen allen drei monocyclischen Isomeren liegt beim Sechsringsprodukt **32** ($23 : 34 : 32 = 17.5 : 1.3 : 80.2$; $T = 177\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die für die drei Verbindungen kraftfeldberechneten Bildungswärmen ($23\ \Delta H_f^{\circ} = 36.1$, $34\ \Delta H_f^{\circ} = 41.4$, $32\ \Delta H_f^{\circ} = 40.9\text{ kcal/mol}$) spiegeln dies Verhältnis nicht wieder. Offenbar wird die Lage des Gleichgewichtes der drei Isomere durch entropische Einflüsse bestimmt.

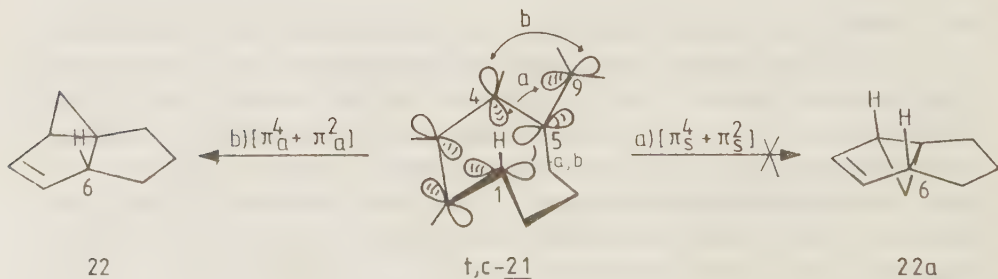
Im Gegensatz zu *c,t*-**21** ist der Zwischenstufe *t,c*-**21** ein Abbau der Spannung über eine [1,5]-Verschiebung aus geometrischen Gründen verwehrt. Die in ihr erforderliche Wanderung eines Wasserstoffatoms über ein transoid-fixiertes 1,3-Butadien-Strukturelement ist unseres Wissens in der Literatur für Kohlenwasserstoffe auch durch kein Beispiel belegt⁴⁸⁾⁵⁶⁾.

Für eine *trans,cis*-Isomerisierung sollte, wie bereits diskutiert, eine beträchtliche Barriere bestehen.

Eine Zwischenstufe *t,c*-**21** kann jedoch eine Konformation einnehmen, aus der eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum tricyclischen Produkt **22** erfolgen kann (s. Schema 15). In der Tat stellt **22** das Hauptprodukt der Thermolyse von **20** dar. Obwohl die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion⁵⁷⁾ in der Literatur vielfach beschrieben ist, ist unseres Wissens jedoch kein Beispiel bekannt, in dem Dien und exocyclisches Dienophil zueinander konjugiert sind.

Aus dieser Struktur heraus sollte eine Bindungsbildung zwischen C_1 und C_5 leicht möglich sein, schwieriger zwischen C_4 und C_9 .

Schema 15 :



Für eine konzertierte $[4 + 2]$ -Cycloaddition wird eine suprafaciale Reaktion des HOMO des Diens und des LUMO des Dienophils oder vice versa gefordert⁵⁸⁾.

Durch Aufeinanderzubewegung des C_1 - und C_5 -p-Orbitals sowie des C_9 und C_4 -p-Orbitals (Weg a) würde aus der Minimumkonformation von *t,c*-21 in der geforderten suprafacialen Reaktionsweise 22a mit zum Dreiring anti-ständigem Wasserstoff (6-H) gebildet werden.

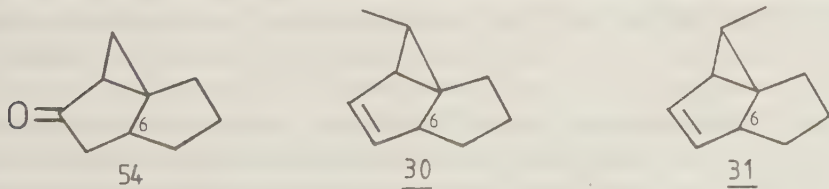
Dies würde jedoch zu einer trans-Verknüpfung der beiden Fünfringe führen. Die dadurch wesentlich erhöhte Ringspannung drückt sich in einem berechneten Bildungsenthalpiwert von 22a von 50.3 kcal/mol aus. Dieser Kohlenwasserstoff wird experimentell nicht beobachtet. Beobachtet wird der Tricyclus 22.

Als Alternative für seine Bildung bietet sich die nach W.H. ebenfalls erlaubte konzertierte $[4 + 2]$ -Cycloaddition mit antarafacialer Reaktionsweise von Dien und Dienophil an¹⁾. Die dann notwendige außergewöhnliche geometrische Anordnung der reagierenden Komponenten ist in der Minimumkonformation von *t,c*-21 schon vorgebildet. Dies ist in Schema 15 gemäß Reaktionsweg b) skizziert.

Aufgrund dieser Modellbetrachtung sollte für eine $[a + a]$ -Cycloaddition zu 22 ein energetisch günstiger Übergangszustand resultieren können. Der Dreiring und 6-H stünden auf der selben Seite des cis-verknüpften $[3.3.0]$ -Gerüsts und syn zueinander. Diese energetisch günstigere Verknüpfung dokumentiert sich in einer berechneten Bildungsenthalpie von 36.1 kcal/mol.

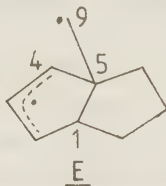
In der Tat ist 22 mit zum Dreiring syn-ständigem 6-H der beobachtete Kohlenwasserstoff aus der Umlagerung von 20. Die Stellung dieses Wasserstoffs wurde durch unabhängige Synthese und detaillierte spektroskopische Analysen von 22 bewiesen.

Eingehende spektroskopische Untersuchungen von uns synthetisierter verwandter Verbindungen mit $[4.3.0.0^{1,3}]$ -Kohlenstoffgerüst (54, 30 und 31) sichern die getroffene Strukturzuordnung eindeutig ab.



Somit könnte es sich bei der Isomerisierung von *t,c*-21 zu 22 um eine erlaubte $[4 + 2]$ -Cycloaddition mit antarafacialen Bindungsbeziehungen beider reagierender Komponenten handeln.

Alternativ zu einem konzertierten Reaktionsweg (Weg b, Schema 15) wäre natürlich ein diradikalischer, zweistufiger Mechanismus zu diskutieren, in dem zunächst in t,c-21 das C₁-p-Orbital mit dem C₅-p-Orbital eine σ -Bindung bildet und damit zum stabilisierten Diradikal E mit [3.3.0]-Gerüst reagiert. Nachfolgend könnte das

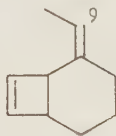


primäre Radikalzentrum in 9-Position von E mit dem C₄-Orbital des Allylradikalstrukturelements zum Dreiring cyclisieren.

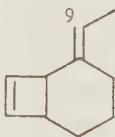
Auch für diesen Mechanismus wäre aufgrund der geometrischen Voraussetzungen in t,c-21 eine antarafaciale Verwendung der Dienkomponente wahrscheinlich.

Einen Ansatzpunkt zur Unterscheidung zwischen konzertiertem und zweistufigen Mechanismus wäre aus der resultierenden C₂-Stereochemie in 22 bei Verwendung von geeignet stereospezifisch C-9-substituiertem [4.2.0]-Edukten zu erhalten.

Diese Voraussetzung ist in den Ethylenbicyclo[4.2.0]oct-7-enen 28 und 29 gegeben, die ebenfalls synthetisiert und in ihrem thermischen Verhalten untersucht wurden.



28



29

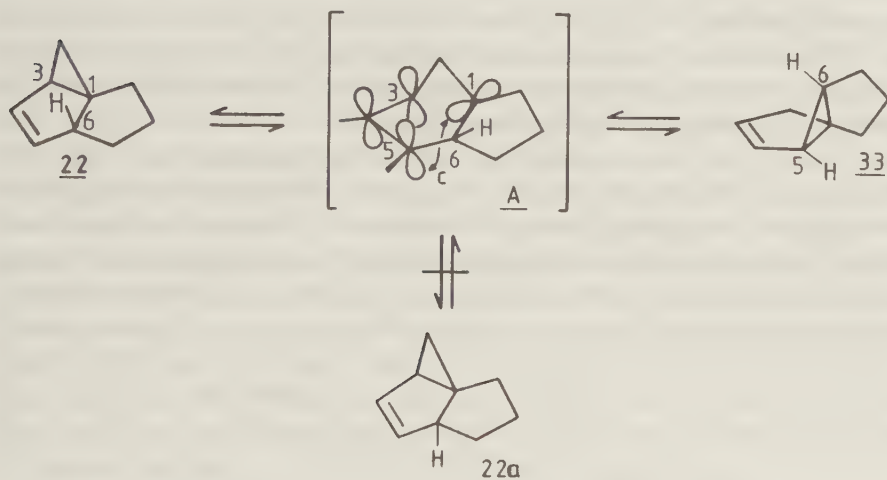
Da auf der Basis der experimentellen Ergebnisse des [4.2.0]-Systems 20 bisher keine Entscheidung bezgl. des Mechanismus der Cycloaddition möglich ist, sei an dieser Stelle auf die Diskussion der Resultate der Umlagerungen von 28 und 29 in Kap. 4.2 verwiesen.

Wie bereits angesprochen, steht 22 mit dem Tricyclus 33 in einem Gleichgewicht, das sich auch ausgehend von 33 - wenn auch langsamer - einstellen läßt. Dies wurde durch Kontrollthermolysen sichergestellt.

Die wechselseitige Umwandlung $22 \rightleftharpoons 33$ stellt eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung⁵⁹⁾ dar, die im Produkt zu den gleichen

Strukturmerkmalen führt. Vinylcyclopropanumlagerungen werden allgemein als nicht konzertierte Reaktionen angesehen, die über Diradikale verlaufen⁶⁰⁾ (Schema 16).

Schema 16 :



Homolyse der zentralen C_1 - C_3 -Cyclopropanbindung in **22** sollte ein Diradikal **A** generieren, aus dem Bindungsbildung zwischen C_1 und C_5 zum beobachteten Tricyclus **33** führt.

Aufgrund des postulierten diradikalischen Mechanismus kann die Möglichkeit einer Recyclisierung zwischen C_1 und C_3 nach Inversion des Sechsrings zu einem Isomer **22a** nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

Da jedoch die Bildungsenthalpie von **22a** 16.5 - bzw. 14.2 kcal/mol oberhalb der von **33** bzw. **22** liegt, sollte es unter den Thermolysebedingungen von **20** nicht existent sein.

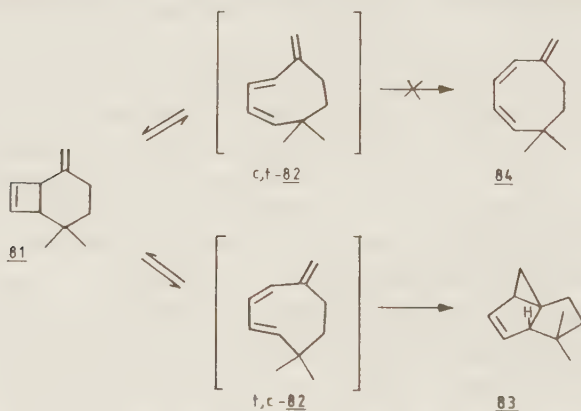
Mit **33** liegt unseres Wissens erstmalig ein unsubstituierter Kohlenwasserstoff dieses Verknüpfungstyps vor. In der Literatur ist bisher lediglich ein durch Cyano- und Methylgruppen hoch substituiertes Derivat von **33** von Hogeveen⁶¹⁾ beschrieben worden.

Die vorangehend aufgeführten Mechanismen stellen plausible Reaktionswege für die fünf identifizierten Thermolyseprodukte von **20** dar.

Besonders der Nachweis des Tricyclus **22** - ob nun in einer konzentrierten oder zweistufigen (s. Kap. 4.2) Cycloaddition gebildet - kann nur über eine trans,cis-Achtringzwischenstufe **21** erklärt werden. Eine trans,cis-Isomerisierung dieser Zwischenstufe würde nur zu **23** führen.

Aus einer direkten disrotatorischen Öffnung von **20** wäre ein Produkt **22** nicht erklärbar. Die Thermolyse von **23** führt lediglich zu seinen Gleichgewichtspartnern **32** und **34**.

Die Bildung der Achtringprodukte **34** und **23** ist plausibel über die cis,trans-Zwischenstufe **21**, da aufgrund energetischer Argumente eine direkte cis,trans-Isomerisierung nach **23** auszuschließen ist. Weitere Kenntnis bezüglich der Bildung der Achtringprodukte sollte aus der Untersuchung des thermischen Verhaltens des 5,5-Dimethyl-2-methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-ens (**81**)⁶²⁾ resultieren.



Ein analog aus diesem System gebildetes *c,t-82* sollte aufgrund der geminalen Dimethylsubstitution nur zu **81** recyclisieren können. Da eine direkte cis,trans-Isomerisierung von *c,t-82* aufgrund der obigen Argumentation zunächst auszuschließen ist, sollte ein Produkt **84** nicht auftreten. Deswegen erwartet man die langsamere Abreaktion von **81** über *t,c-82* zum Tricyclus **83** bzw. zu einem Folgeprodukt vom Typ **33**.

Experimentelle Erkenntnisse zu dieser Thematik stehen noch aus⁶²⁾.

Die aus der Kinetik der Thermolyse von **20** resultierenden Produktverhältnisse sollten Aufschluß über das Ausmaß der Bildung von *c,t*-**21** und *t,c*-**21** geben.

Summiert man die Konzentrationen der monocyclischen Verbindungen **23**, **34** und **32** und die der tricyclischen Produkte **22** und **33**, so stehen diese Summen im Verhältnis von ca. 40 : 60. Dies Verhältnis ist weitestgehend zeitunabhängig und variiert im untersuchten Temperaturbereich der statischen Thermolyse nur um 5 %. Da die Thermolyseprodukte **22**, **23**, **32**, **33** und **34** von uns als Folgeprodukte konrotatorisch gebildeter Zwischenstufen angesehen werden, bedeutet dies zunächst, daß *c,t*-**21** und *t,c*-**21** ebenfalls etwa im gleichen Verhältnis aus **20** entstanden sein sollten.

Dies Resultat findet sich auch in Arbeiten von Dauben²¹⁾, der cis-Bicyclo[6.2.0]- und [7.2.0]alkene thermolysierte und beobachtete, daß in den aus beiden Konrotationsrichtungen zu gleichen Anteilen resultierenden C₁₀- bzw. C₁₁-Monocyclen die trans-Anordnung einer Doppelbindung - auch neben einer weiteren Doppelbindung - ohne Schwierigkeiten unterzubringen ist.

Das aus der Produktbetrachtung von **20** folgende Bild muß, unter Einbeziehung von Ergebnissen aus Kraftfeldberechnungen, etwas modifiziert werden.

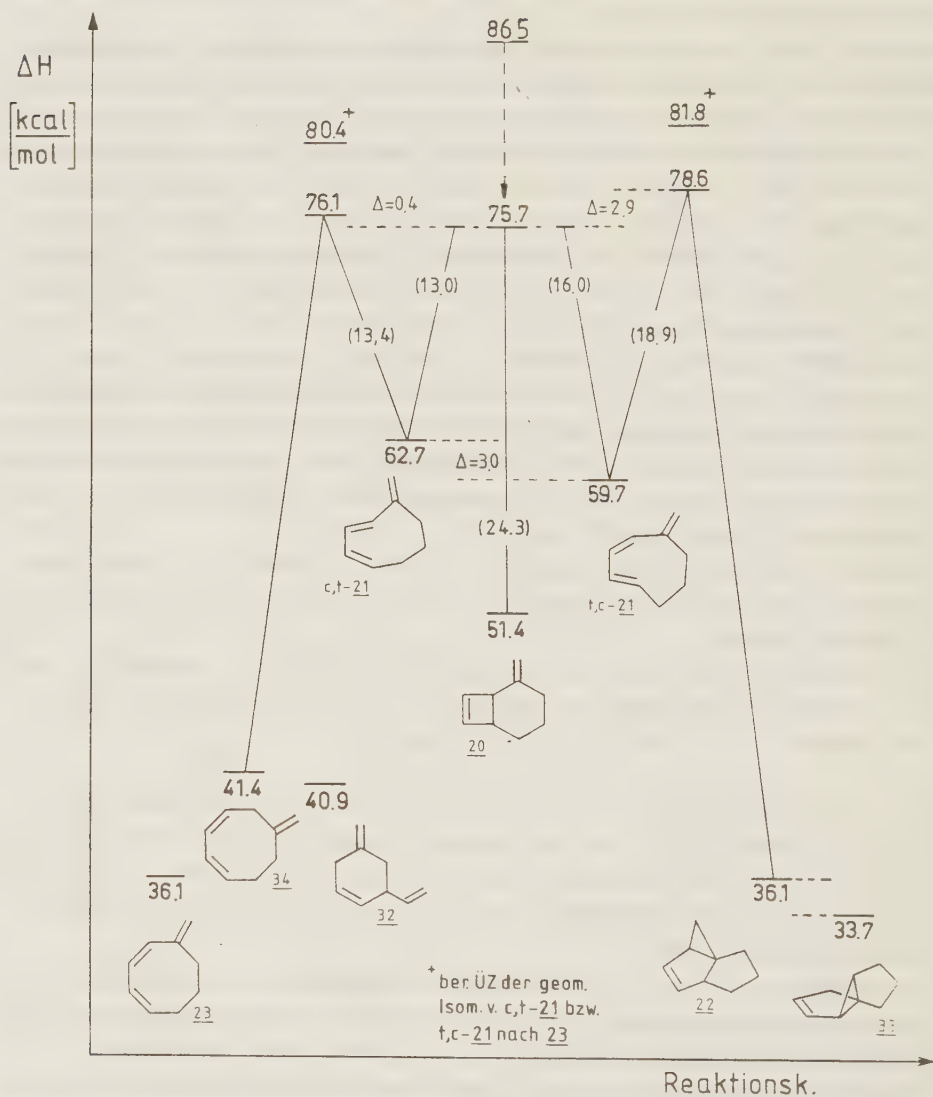
In Schema 17, das eine Erweiterung des Schemas 13 darstellt, sind die berechneten Bildungsenthalpien der Thermolyseprodukte und Intermediate *c,t*-**21** und *t,c*-**21** mitaufgeführt.

Unter der Annahme eines Übergangszustands gleicher Höhe (ca. 75 kcal/mol) für beide Konrotationsrichtungen von **20**, bedeutet ein Bildungsenthalpieunterschied von 3 kcal/mol zwischen *t,c*-**21** und *c,t*-**21**, sofern das Gleichgewicht eingestellt ist, ein Produktverhältnis von ca. 200 : 1.

Der Gegensatz zu dem beobachteten Folgeproduktverhältnis von 4:6, kann daher Ausdruck recht unterschiedlicher Geschwindigkeiten der Folgereaktionen sein.

Die im Gleichgewicht geringer vorkommende Komponente *c,t*-**21** müßte durch [1,5]H-Verschiebung wesentlich schneller zu **34** und **23** abregagieren als *t,c*-**21** in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zu **22** cyclisiert. Möglicherweise ist jedoch die Barriere der electrocyclischen Ringöffnung von **20** zum thermodynamisch instabileren *c,t*-**21** energetisch etwas höher als zum stabileren *t,c*-**21**.

Schema 17 : Schematisches Enthalpiediagramm der Umlagerung von 20



Weitere Erkenntnis zu der Barriere der Cyclobutenbildung aus den Zwischenstufen c,t-21 und t,c-21 resultiert aus der Abnahmekinetik der Furanaddukte 24 - 27, die nachfolgend diskutiert werden soll.

Um das intermediäre Durchlaufen der trans-Achtringverbindungen c,t-21 und t,c-21 bei der Thermolyse von 20 weiter zu untermauern,

wurden Abfangversuche mit **20** und Thermolysen der zu diesem Zweck unabhängig synthetisierten Furanaddukte **24** - **27** durchgeführt, die alle möglichen Additionsprodukte von Furan an c,t-**21** und t,c-**21** darstellen.

Die Edukte **24**, **25**, **26** und **27** wurden individuell thermolysiert, wobei die gaschromatographische Analyse so erfolgte, daß neben der Abnahme des jeweiligen Edukts auch alle Isomerisierungsprodukte C_9H_{12} getrennt zu beobachten waren. Die Retro-Diels-Alder-Reaktionen von **24** - **27** gehorchten streng Reaktionen 1. Ordnung. Die sich aus den Arrhenius-Größen durch Vergleich mit der "Transition State Theorie" ergebenden Aktivierungsparameter sind in Tab.18 aufgeführt und denen von **20** gegenübergestellt.

Die Aktivierungsenthalpien der Cycloreversionen aller Furanaddukte liegen bei 36-37 kcal/mol dicht beieinander und sind für Retro-Diels-Alder-Reaktionen nicht ungewöhnlich.

Tab.18: Aktivierungsparameter von **20** und der [4 + 2]-Cycloreversionen von **24** - **27**

Verbindung	$\Delta H_{TM}^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S_{TM}^\ddagger$ [cal/molK]	$k_{abs.}$ T=180 °C	$k_{rel.}$
 26	37.29 (± 0.20)	3.45 (± 0.46)	5.62×10^{-5}	1.00
 27	36.37 (± 0.04)	2.64 (± 0.09)	7.35×10^{-5}	1.31
 25	37.45 (± 0.32)	6.01 (± 0.73)	17.01×10^{-5}	3.03
 24	36.58 (± 0.13)	4.11 (± 0.27)	17.01×10^{-5}	3.04
 20	35.31 (± 0.12)	-0.70 (± 0.26)	7.02×10^{-5}	1.25

Die $\Delta S^\#$ -Werte liegen im Bereich von +2 bis +6 Entropieeinheiten. Offenbar kommt es in den "Übergangszuständen" dieser Cycloreversionen nur zu einer geringen Zunahme von Rotations- und/oder Schwingungsfreiheitsgraden⁵⁸). Die Übergangszustände sollten daher zumindest aus Entropiesicht eher produktähnlich sein.

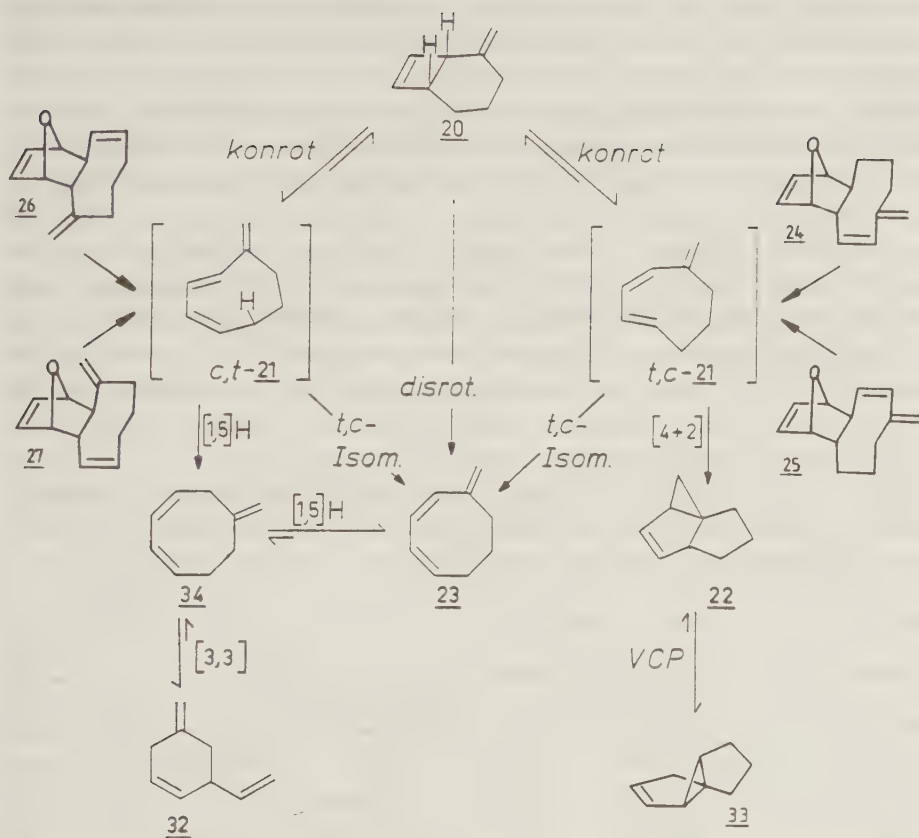
Aus allen Addukten 24 - 27 sollten zunächst die von uns postulierten Achtringzwischenstufen mit Trans-Doppelbindung freigesetzt werden. Da die gemessenen Aktivierungsenthalpien der Abnahme der Addukte und der von 20 dicht beieinander liegen, die der Addukte sogar 1-2 kcal/mol höher liegen, war nicht zu erwarten, Verhältnisse vorzufinden, die die auch aus 20 resultierenden Thermolyseprodukte eindeutig nur als Folgeprodukte von jeweils freigesetztem c,t- bzw. t,c-21 ausgewiesen hätten. Die Cycloreversionen von 26 und 27, die zum thermodynamisch instabileren c,t-21 führen, verlaufen etwa gleich schnell wie die Umlagerung von 20. Die Fragmentierung von 24 und 25, die die thermodynamisch stabilere Zwischenstufe t,c-21 ergeben, sind nur um einem Faktor 3 beschleunigt (Tab.18).

Durch Interpretation der Produktverhältnisse ausgehend von 24 und 25 bzw. 26 und 27 können jedoch, im Vergleich mit denen aus 20, c,t-21 bzw. t,c-21 als Intermediate bewiesen werden.

Wie im Schema 18 dargestellt, werden bei Thermolyse von 24-27 die gleichen Isomerisierungsprodukte 22, 23, 34, 33 und 32 erhalten, die auch aus der Thermolyse von 20 resultieren. Es wird jedoch auch die Bildung von 20 beobachtet. In der Tat stellt 20, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß, jeweils das Hauptprodukt der Thermolyse von 24 - 27 dar. Dies bedeutet, daß die Recyclisierung der cis,trans-Zwischenstufe zu 20 die Reaktion mit der geringsten Aktivierungsbarriere darstellt. Die Frage ist nun, inwieweit neben dieser Hauptreaktion die Abreaktion zu den Thermolyseprodukten von 20 direkt aus c,t-21 bzw. t,c-21 nachgewiesen werden kann.

Aufschluß darüber gibt das Verhältnis der aufsummierten Konzentrationen der Monocyclen 23, 34 und 32, als Folgeprodukte von c,t-21, zu den aufsummierten Konzentrationen der Tricyclen 22 und 33, als Folgeprodukte von t,c-21. Als Beispiel sind diese Verhältnisse für die Verbindung 26 für eine Temperatur in Tab 19 aufgeführt.

Schema 18

Tab.19: Produktverhältnisse d. Thermolyse von 26, $T = 178.85^\circ\text{C}$

t[min]	$\Sigma [23], [34], [32]$	:	$\Sigma [22], [33]$	=	M/T*	% 20
30	39.45	:	2.39	=	16.51	58.16
60	41.72	:	4.27	=	9.77	54.01
90	42.55	:	6.32	=	6.73	51.13
120	44.86	:	8.07	=	5.56	47.07
150	45.74	:	9.85	=	4.64	44.41
210	47.70	:	13.28	=	3.59	39.02

* M/T = Verhältnis von Monocyclen zu Tricyclen

Das ausgewählte Beispiel ist repräsentativ für alle Meßtemperaturen ebenso wie für 27 (vgl. Exp. Teil).

Das größte Monocyclen zu Tricyclen-Verhältnis (M/T) liegt erwartungsgemäß immer bei kurzen Thermolysezeiten vor, da die Abreaktion des durch Recyclisierung aus c,t-21 gebildeten 20 noch untergeordnet ist. Mit zunehmenden Thermolysezeiten nimmt das M/T-Verhältnis ab, bleibt aber immer deutlich über 1. Da für die Thermolyse von 20 zeit- und temperaturunabhängig ein M/T-Verhältnis von 0.67 (M/T= 40:60) beobachtet wird, bedeutet ein M/T-Verhältnis von 16.5, daß ca. 25 mal mehr Monocyclen ausgehend von 26 als aus 20 gebildet worden sind. Dieser Befund, daß aus 26 und analog auch aus 27 wesentlich mehr Monocyclen entstehen als Folgeprodukte aus 20 gebildet worden sein können, beweist, daß c,t-21 außer zu 20 zurück, auch direkt zu 34, 23 und 32 abreagiert.

Etwas diffiziler sind die Verhältnisse bei der Thermolyse von 24 und 25. Eindeutig bevorzugte Reaktion des aus ihnen freigesetzten t,c-21 ist die Recyclisierung zu 20.

In Tab.20 sind beispielhaft die Summe der Konzentrationen von Monocyclen und Tricyclen und deren Verhältnis zeitabhängig für Verbindung 24 bei 179.05 °C angegeben.

Tab.20: Produktverhältnisse d. Thermolyse von 24 bei T= 179.05 °C

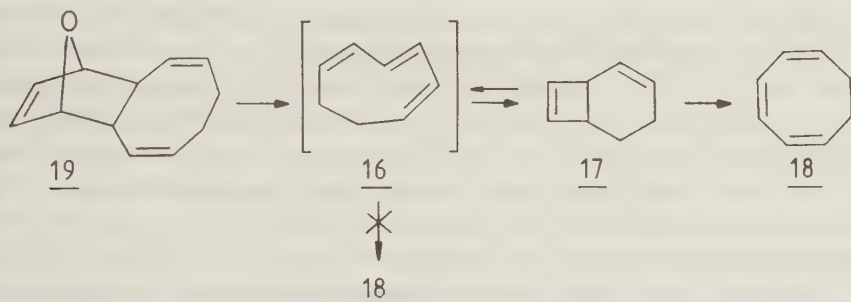
t[min]	Σ [23],[34],[32]	:	Σ [22],[33]	=	M/T*	% 20
30	3.03	:	4.02	=	0.75	92.95
45	4.32	:	6.00	=	0.72	89.68
60	5.57	:	7.84	=	0.71	86.59
90	8.10	:	11.60	=	0.70	80.38
105	9.43	:	13.36	=	0.71	77.23

* M/T= Verhältnis von Monocyclen zu Tricyclen

Aus der Thermolyse der Verbindungen 24 und analog 25, die primär t,c-21 freisetzen und damit verstärkt tricyclische Produkte (22, 33) bilden sollten, würde man ein M/T-Verhältnis erwarten, das kleiner ist als das ausgehend von 20 (M/T= 0.67). Es wird jeweils nur ein Verhältnis von 0.70-0.80 gefunden, keinesfalls jedoch eines, das kleiner als 0.67 ist. Innerhalb eines anzusetzenden Fehlers sind M/T-Verhältnisse von 0.70-0.80 und 0.67 als etwa gleich anzusehen.

Aufgrund der dominierenden Recyclisierung von *t,c*-21 zu 20 (nach 30 min bei 179 °C ca 93 % !), das als Folgeprodukt ebenfalls mehr tricyclische als monocyclische Produkte ($M/T = 0.67$) bildet, kann der mengenmäßig geringe Anteil an direkt aus *t,c*-21 gebildetem 22 bzw. 33 das beobachtete M/T -Verhältnis nicht unter 0.67 drücken. Damit kann durch Thermolyse ausgehend von 24 und 25 eine direkte Reaktion des freigesetzten *t,c*-21 zu 22 nicht nachgewiesen werden, da die Recyclisierung zu 20 dominiert, und seine Folgereaktionen das Verhältnis von Monocyclen zu Tricyclen daher maßgeblich bestimmen.

Bei der Pyrolyse von *trans*-13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,7,11-trien (19) beobachtete Baldwin²⁰⁾ sogar eine quantitative Recyclisierung des primär aus ihm generierten *cis,trans,cis*-1,3-5-Cyclooctatriens (16) zu 17.



Baldwin berechnete die zeitliche Konzentrationsänderung von 17 und 18 a) für eine Reaktionsverzweigung $19 \rightarrow 16 \rightarrow 17$ und $16 \rightarrow 18$ sowie b) für zwei Folgereaktionen 1. Ordnung $19 \rightarrow 16 \rightarrow 17 \rightarrow 18$.

Die Zeitabhängigkeit der experimentell bestimmten Konzentrationen von 17 und 18 sind nur mit einem aus b) resultierenden Konzentrationsverlauf zur Deckung zu bringen.

Baldwin interpretiert seine Daten dahingehend, daß *cis,trans,cis*-Cyclooctatrien 16 nicht an der Reaktion zu all *cis*-Cyclooctatrien 18 beteiligt ist, sondern 17 vermutlich direkt disrotatorisch zu 18 öffnet.

Die für unser [4.2.0]-System 20 experimentell beobachtete Produktverteilung ausgehend von unabhängig generierten *c,t*-21 und *t,c*-21 erlaubt eine Abschätzung der relativen Höhe der Übergangszustände von Recyclisierung zu denen der Folgereaktionen, sofern sich die

Entropien der Übergangszustände dieser Reaktionen nicht wesentlich unterscheiden.

Aus dem Produktverhältnis der aufsummierten Tricyclen 22 und 23 zur Summe aus 20 und den Monocyclen 23, 34 und 32 kann die relative Höhe der Übergangszustände der Reaktionen von aus 24 bzw. 25 freigesetztem t,c-21 nach 22 bzw. 20 abgeschätzt werden.

Mit den Anfangskonzentrationswerten aus Tab.20 ergibt sich, daß der Übergangszustand t,c-21 $\rightarrow$ 22, wenigstens 2.9 kcal/mol über dem der Elektrocyclisierung t,c-21 $\rightarrow$ 20 liegt.

Nahezu gleiche Werte resultieren für alle Thermolysetemperaturen ausgehend von 24 und 25.

Der Übergangszustand der [1,5]H-Verschiebung c,t-21 $\rightarrow$ 34 liegt aufgrund der Werte der Tab.19 maximal 0.4 kcal/mol über dem der Cyclobutenbildung c,t-21 $\rightarrow$ 20.

Bezogen auf einen abgeschätzten Übergangszustand von 75.7 kcal/mol, der in etwa für die konrotatorische Ringöffnung von 20 resultieren sollte, läge der Übergangszustand der Cycloaddition von t,c-21 zu 22 bei 78.6 kcal/mol, was einer Cycloadditionsaktivierungsenthalpie von 18.9 kcal/mol gleichkäme (vgl. Schema 17). Der ermittelte Übergangszustand von 78.6 kcal/mol läge aber immer noch 3.2 kcal/mol unterhalb des berechneten Übergangszustands der trans,cis-Isomerisierung von t,c-21 nach 23.

Der Übergangszustand der [1,5]H-Verschiebung von c,t-21 läge bei 76.1 kcal/mol, was einer Aktivierungsenthalpie von 13.4 kcal/mol entsprechen würde. Die direkte trans,cis-Isomerisierung ist demgegenüber um 4.3 kcal/mol ungünstiger.

Wenn auch die abgeschätzten Energiewerte naturgemäß mit Fehlern behaftet sind, geben sie jedoch das beobachtete Verhalten in seinen Tendenzen richtig wieder. So kann eine trans,cis-Isomerisierung von c,t-21 bzw. t,c-21 zu 23 offenbar nicht mit der [1,5]H-Verschiebung und der intramolekularen Cycloaddition konkurrieren.

20 öffnet zu c,t-21 und t,c-21, wobei von c,t-21, als thermodynamisch instabiler Zwischenstufe ($\Delta\Delta H = 3$ kcal/mol), in einem Gleichgewicht c,t-21 $\rightleftharpoons$ 20 $\rightleftharpoons$ t,c-21 entsprechend wenig vorliegt; dieser Anteil bildet jedoch schnell ($\Delta H^\ddagger = 13.4$ kcal/mol) 34, das in Folgereaktionen zu 23 und 32 reagiert.

Das um 3 kcal/mol thermodynamisch stabilere und damit vermehrt vorliegende t,c-21 reagiert mit größerer Aktivierungsenergie ($\Delta H^\ddagger_{\text{ber.}} = 18.9$ kcal/mol), d.h.langsamer zu 22.

Ein gewisser Widerspruch scheint lediglich darin zu bestehen, daß eine um 3 kcal/mol stabilere Zwischenstufe *t,c-21* über einen um 5.2 kcal/mol höheren Übergangszustand mehr tricyclisches als monocyclisches Produkt bilden müßte, um dem experimentell beobachteten Verhältnis von Monocyclen zu Tricyclen aus **20** von 0.67 zu entsprechen.

Dieser Widerspruch kann dann aufgelöst werden, wenn die Übergangszustände für die beiden Konrotationsrichtungen der Öffnung von **20** nicht - wie bisher angenommen - energetisch gleichwertig sind.

Sofern sich der Stabilitätsunterschied der Intermediate **21** bereits in den Übergangszuständen zu ihnen ausgehend von **20** widerspiegelt, erwartet man einen niedrigeren Übergangszustand für die Bildung von *t,c-21*.

Dies könnte trotz höherer Aktivierungsschwelle seiner Folgereaktion zu **22** die geringfügig vermehrte Bruttobildung der Tricyclen gegenüber den Monocyclen erklären.

Auf Grundlage der in Schema 17 skizzierten energetischen Verhältnisse sind auch die Ergebnisse der Abfangreaktionen der Produkte von **20** mit Furan verständlich.

Eine Zwischenstufe *c,t-21* konnte durch Thermolyse von **20** in Gegenwart von Furan unter keiner der getesteten Bedingungen direkt anhand seiner Abfangprodukte nachgewiesen werden.

Aus **20** generiertes *c,t-21*, das als auftretende Zwischenstufe für die Umlagerungen von **20** bereits bewiesen ist, liegt aufgrund seiner höheren Bildungsenthalpie offenbar in so geringem Anteil vor und reagiert außer zu **20** zurück, schnell zu den monocyclischen Produkten **34**, **23** und **32** ab, so daß seine Verfügbarkeit zur bimolekularen Furanaddition sehr gering ist.

Darüberhinaus erschwert die zentrale Stellung der reaktiven trans-Doppelbindung in *c,t-21* möglicherweise die Addition des Furans zusätzlich aus konformativen Gründen. Auf der Basis dieser Argumente ist plausibel, daß *c,t-21*, gebildet aus **20**, nicht abgefangen werden konnte.

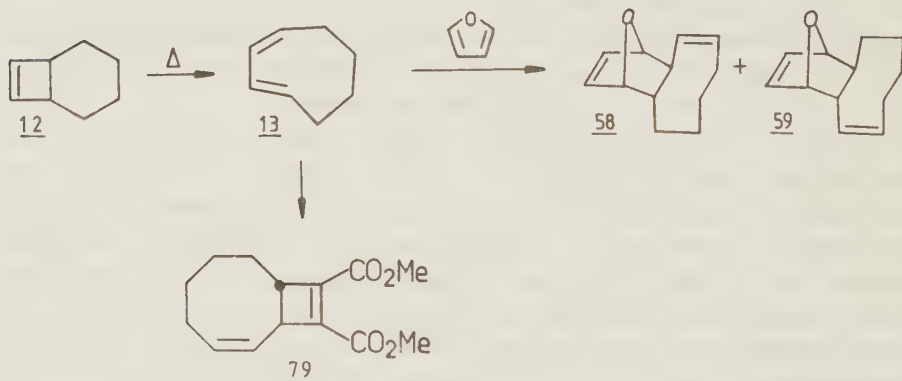
Die energetischen Verhältnisse sind für das Abfangen einer aus **20** generierten Zwischenstufe *t,c-21* günstiger. Aus **20** bevorzugt gebildetes *t,c-21* weist zudem noch eine relativ hohe Aktivierungsbarriere für die Cycloaddition zu **22** auf. Dies führt zu einer verstärkten Präsenz von *t,c-21* für eine Abfangreaktion mit Furan. Außerdem muß in diesem Fall nur eine sterisch günstiger gelegene terminale trans-Doppelbindung abgefangen werden.

In der Tat konnte *t,c*-21 bei der Thermolyse von 20 in Gegenwart von Furan in Form seiner beiden möglichen Addukte 24 und 25 abgefangen und diese getrennt isoliert werden. Die Identität mit unabhängig synthetisiertem 24 bzw. 25 wurde sichergestellt. Das Verhältnis von Abfangprodukten zu C_9 -Isomeren beträgt ca. 0.5 : 99.5. Durch das direkte Abfangen von *t,c*-21 bei der Thermolyse von 20 ist sein intermediäres Auftreten bewiesen.

Letztendlich konnten beide postulierten *cis,trans*-Achtringdiene als Intermediate einer W.H. erlaubten, konrotatorischen Cyclobutenringöffnung von *cis*-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) bewiesen werden.

Welche Rückschlüsse erlauben nun die für das [4.2.0]-Stammsystem 12 und das 2-methylensubstituierte [4.2.0]-System 20 gesicherten Erkenntnisse auf das mechanistische Verhalten analoger bzw. ringverengter Systeme ?

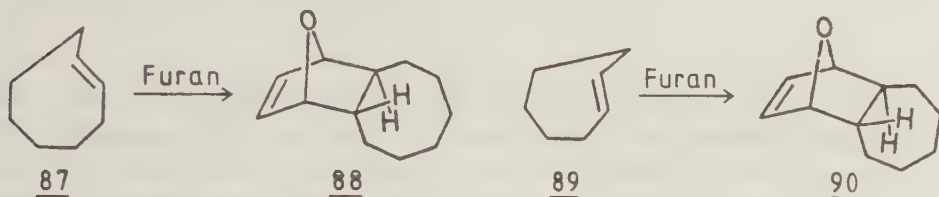
Schema 19



Zentrale Bedeutung kommt offenbar der Ringspannung der primären Ringöffnungsprodukte zu. Mit steigender Ringspannung (E_S) der aus einer konrotatorisch verlaufenden Cyclobutenringöffnung resultierenden *cis,trans*-Diene, werden die aufgrund des vorhandenen konjugierten Doppelbindungssystems möglichen [1,5]H-Verschiebungen sehr schnell, so daß man die Produkte direkt beobachtet, die formal auch disrotatorisch gebildet worden sein könnten.

Dies ist besonders dann der Fall, wenn nicht vergleichbar energetisch günstige Wege zur Abreaktion zur Verfügung stehen, wie bei-

spielsweise im System 20 die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu 22. Generell können Intermediate mit geringer Spannungsenergie, wie z.B. trans-Cycloocten (87) und trans-Cyclohepten (89), problemlos mit Furan in Form ihrer [4 + 2]-Cycloadditionsaddukte abgefangen werden²⁴⁾.



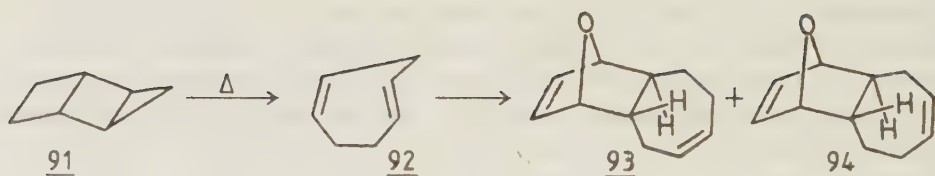
Ein aus der Thermolyse von 12 resultierendes cis,trans-Cyclooctadien 13 wurde von Bloomfield¹⁵⁾ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 79 abgefangen. Uns gelang sein Abfangen mit Furan zu den Cycloaddukten 58 und 59 (Schema 19). Die Grenzen der Möglichkeit von Abfangreaktionen hochgespannter Cyclooctene mit trans-Doppelbindungen durch den ansich geeigneten Abfänger Furan offenbart sich im System 20.

c,t-21 kann nicht mehr abgefangen werden da die bimolekulare Abfangreaktion hier nicht mehr mit monomolekularen Folgereaktionen konkurrieren kann. Das um 3 kcal/mol weniger gespannte t,c-21 konnte, wenn auch nur in sehr geringer Ausbeute, mit Furan gerade noch abgefangen werden.

Diese Ergebnisse lassen die Aussicht, ein noch gespannteres Trien 16, das als Intermediat bei der pseudoentarteten Umlagerung von 17 postuliert wird²⁰⁾, mit Furan abzufangen als wenig erfolgreich erscheinen.

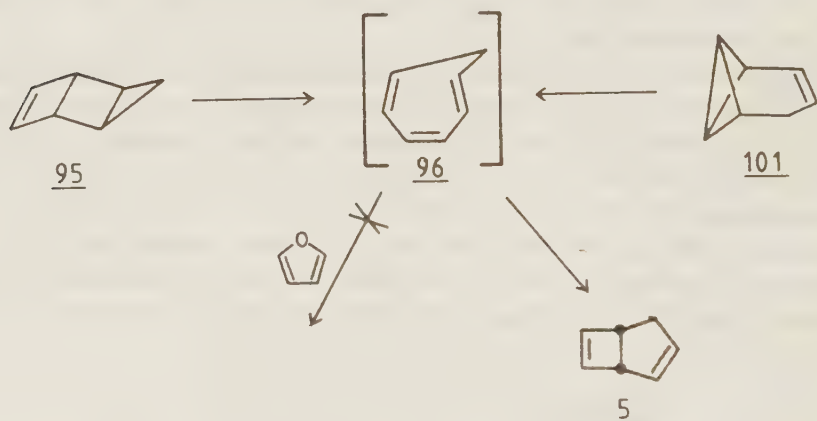


Ein 1,4-Cycloheptadien 92 mit nicht konjugierter cis- und trans-Doppelbindung, das bei der Thermolyse von 91 durchlaufen wird, konnte jedoch wiederum in Form seiner Furanaddukte 93 und 94 nachgewiesen werden²⁴⁾.



Hier ist jedoch offensichtlich für den Siebenring die Grenze der Abfangmöglichkeit mit Furan erreicht. Ein für die thermische Umlagerung von 95 postuliertes, sicherlich hochgespanntes trans, cis, cis-Cycloheptatrien (96) konnte mit Furan nicht mehr abgefangen werden, da die monomolekulare Folgereaktion zu 5 offenbar zu schnell ist²⁴⁾. Die Thermolyse des Tricyclus 101 führt ebenfalls zu 5⁹⁷⁾.

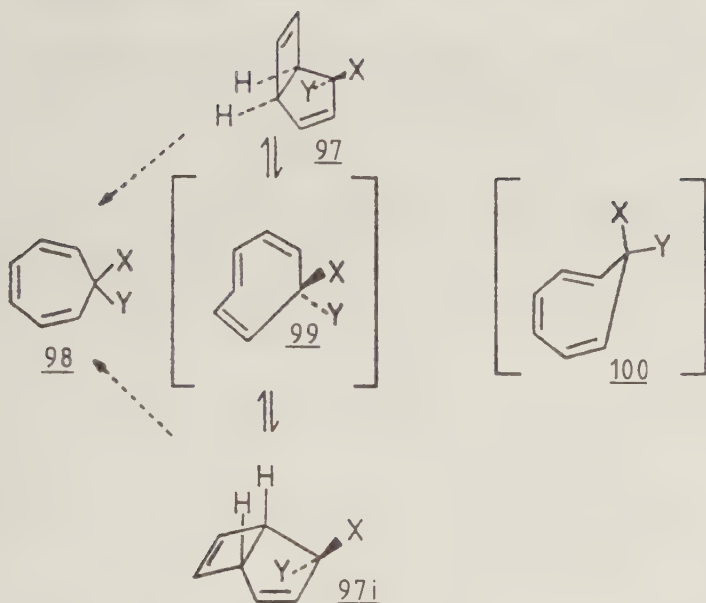
Das auch für diese Umlagerung postulierte 96⁹⁷⁾ konnte in dieser Reaktion gleichfalls nicht mit Furan abgefangen werden²⁴⁾.



Wie auch für c,t-21 im System 20 liegen nur aus der Thermolyse des substituierten [3.2.0]-Systems 97 experimentelle Hinweise vor, die die Beteiligung erheblich gespannter Cycloheptatriene 99 nahelegen (s. Schema 20)²⁴⁾.

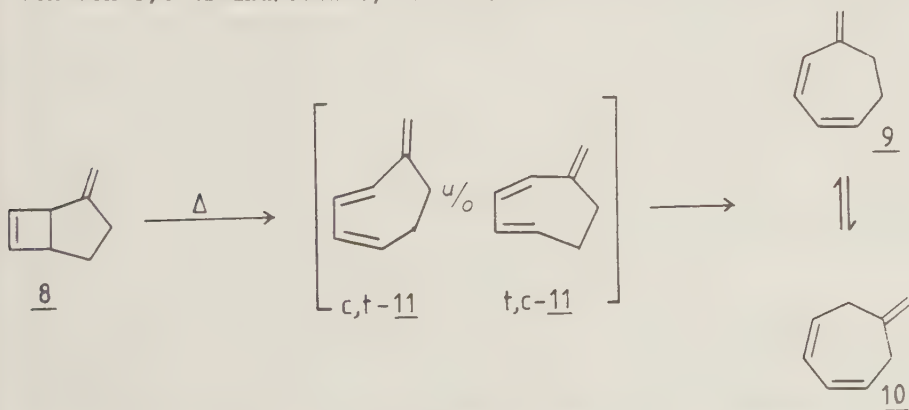
Da bei der Thermolyse der bicyclischen [3.2.0]-Diene 97b in geringem Ausmaß ($\approx 3\%$) jeweils die Bildung des epimeren Bicycloheptadien-Systems beobachtet wird²⁴⁾, legt dieses Ergebnis die Vermutung nahe, daß die Diastereomerisierung $97 \rightleftharpoons 97i$ intermediär über das cis,trans,cis-Cycloheptatrien 99 und nicht über das cis, cis,trans-Cycloheptatrien 100 erfolgt.

Schema 20



a) $X=Y = H$ b) $X=CH_3$, $Y=CO_2CH_3$

Auch für das gegenüber 20 ringverengte [3.2.0]-System 8 liegen aus seiner Thermolyse Indizien vor, die auf das intermediäre Durchlaufen von c,t-11 und/oder t,c-11 hindeuten⁷⁾.



Man beobachtet im Verlauf der Thermolyse von 8 anfänglich immer einen leicht erhöhten Anteil an 10; erst kurze Zeit später ist das Gleichgewicht mit 9 eingestellt. Dieser Befund ist nur verständ-

lich, wenn man auch hier die intermediäre Bildung von c,t-11 und/oder t,c-11 annimmt.

Der von Loosen⁷⁾ vorgeschlagene Weg, die gespannten Diene des Typs 11 auch in diesem System durch Abfangreaktionen mit Furan nachzuweisen, ist auf der Basis unserer Erfahrungen wenig erfolgversprechend, da c,t-11 wie auch t,c-11 sicherlich erheblich gespannter sind als die Diene 21, und sich dementsprechend einer bimolekularen Abfangreaktion entziehen sollten. Möglicherweise kann der Beweis eines konrotatorischen Cyclobutenringöffnungsmechanismus in System 8 daher nur durch geeignete Mehrfachsubstitution erbracht werden.

4.2 Zum Umlagerungsverhalten ethylidensubstituierter Bicyclo-[4.2.0]-octene

Das thermische Verhalten der substituerten [4.2.0]-Systeme **28** und **29** weist naturgemäß bezüglich seiner Umlagerung starke Paralleltäten zum bereits diskutierten nicht methylsubstituierten System **20** auf.

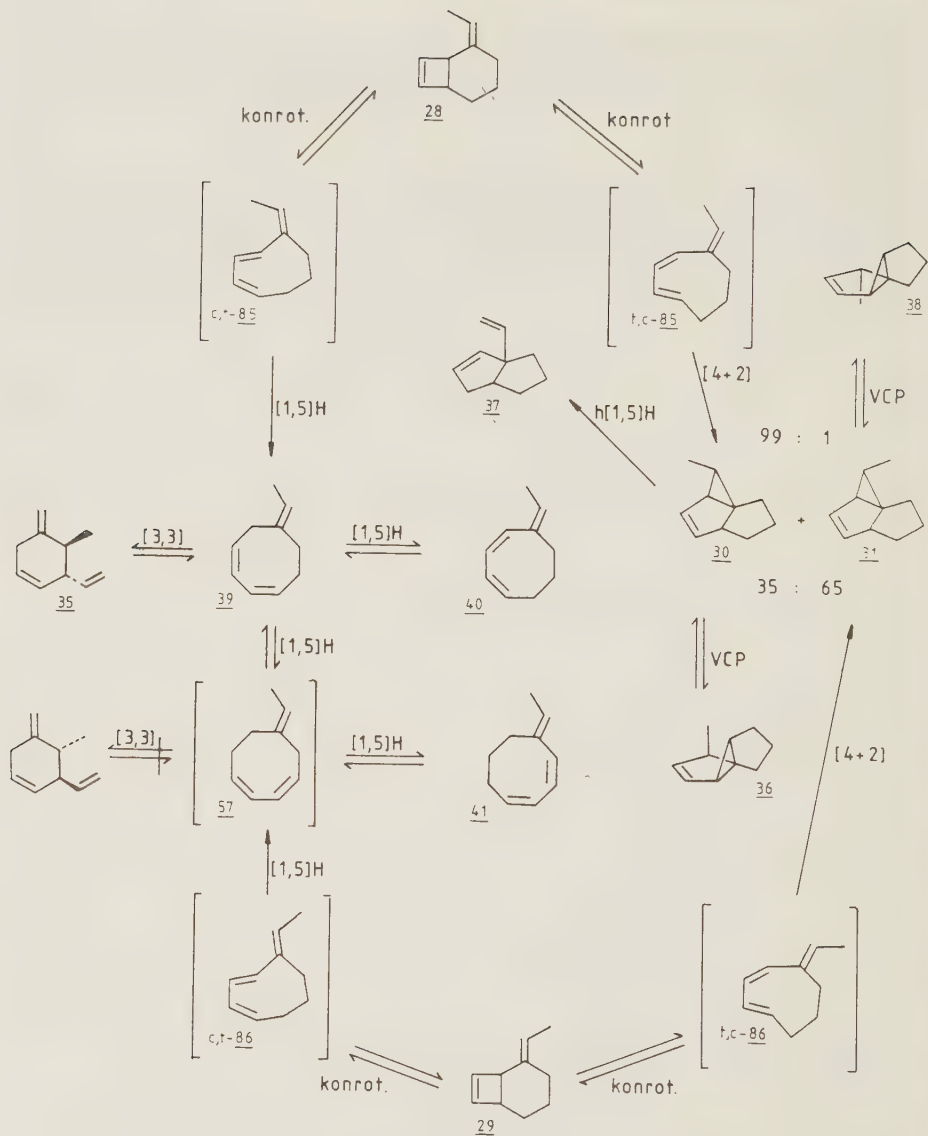
Durch Thermolyse von **28** bzw. **29** sollte insbesondere die Frage nach dem Mechanismus der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von t,c-**21** nach **22** (vgl. Kap. 4.1) geklärt werden. Generell sollten Varianten im Umlagerungsverhalten von **28** und **29** auf die Anwesenheit der zusätzlichen Methylgruppe zurückzuführen sein.

Die von uns postulierten Reaktionswege von **28** und **29** ausgehend sind in Schema 21 zusammengestellt. Konrotatorische Cyclobutenringöffnung von (Z)-**28** führt primär zu den gespannten Achtringzwischenstufen **85** mit cis,trans (c,t-**85**)- und trans,cis (t,c-**85**)-Doppelbindung. Die (Z)-Stellung der Methylgruppe des Eduktes **28** sollte hierbei aufgrund der zu erwartenden Energiebarriere von größer 50 kcal/mol⁹⁸⁾ für die geometrische Isomerisierung der exocyclischen Doppelbindung unverändert bleiben.

Durchgeführte Kraftfeldrechnungen, deren resultierende Bildungsenthalpien in Tab.21 zusammengefaßt sind, bescheinigen der zu t,c-**21** analogen Zwischenstufe t,c-**85** ebenfalls eine verglichen mit c,t-**85** geringere Bildungsenthalpie: t,c-**85** wird rechnerisch um ca. 2 kcal/mol thermodynamisch stabiler gefunden. Das instabilere c,t-**85**, das die für eine suprafaciale [1,5]H-Verschiebung günstige Doppelbindungsanordnung besitzt, stabilisiert sich zunächst zu dem nicht durchkonjugierten Achtringethyliden **39**, das sich durch weitere [1,5]H-Verschiebung mit dem durchkonjugierten Ethyliden **40** ins Gleichgewicht setzt. Das Gleichgewicht $39 \rightleftharpoons 40$ stellt sich bei 177 °C zu ca. 4:96 ein. Nach 4-5 Halbwertszeiten für die Abnahme von **28** tritt zu ca. 2.5 % ein weiteres Wasserstoffverschiebungsprodukt **41** mit (E)-Konfiguration der Methylgruppe auf, das eigentlich nur bei Thermolyse von (E)-**29** gebildet werden sollte.

In der Tat ist **41** bei Thermolyse von **29** das Hauptprodukt. Seine Bildung bei der thermischen Umlagerung von **28** ist jedoch verständlich, wenn man die beobachteten Wasserstoffverschiebungsprodukte **39**, **40** und **41** um ein Produkt **57** erweitert, das experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden konnte (s. Schema 21).

Schema 21



Suprafaciale Wasserstoffverschiebung eines C₈-Wasserstoffs in **39** sollte zum Achtringprodukt **57** mit (E)-Stellung der Methylgruppe führen. Aus ihm wäre durch weitere [1,5]H-Verschiebung Produkt **41** zwanglos erklärbar. Man gelangt von (Z)-**28** ausgehend zum Produkt **41** mit (E)-konfigurierter Methylgruppe demnach nur als Folge konsekutiver Wasserstoffverschiebungen.

57 stellt das primär erwartete Wasserstoffverschiebungsprodukt einer ausgehend von (E)-**29** analog konrotatorisch gebildeten Zwischenstufe c,t-**86** dar. **57** setzt sich offensichtlich schnell mit **41** ins Gleichgewicht.*

Tab.21: Kraftfeldberechnete Bildungsenthalpien

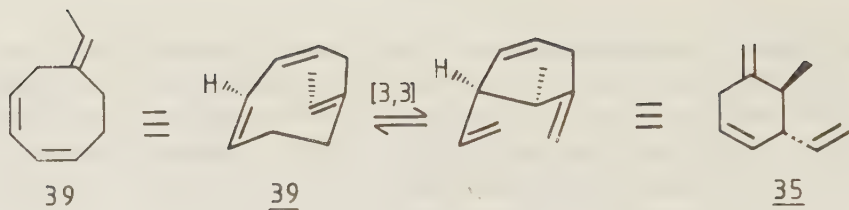
Verbind.	ΔH_f° [kcal/mol]	E _S [kcal/mol]	Verbind.	ΔH_f° [kcal/mol]	E _S [kcal/mol]
28	44.50	41.61	38	27.29	43.94
29	43.44	40.55	36	27.47	44.09
c,t- 85	54.76	38.16	40	36.53	19.93
t,c- 85	52.81	36.22	41	36.88	20.28
c,t- 86	55.02	38.43	57	38.97	18.78
t,c- 86	53.30	36.71	39	34.27	14.08
30	30.21	46.84	37	23.18	17.24
31	29.09	45.64	35	35.93	10.65

Ein [1,5]H-Verschiebungsgleichgewicht $\mathbf{41} \rightleftharpoons \mathbf{57} \rightleftharpoons \mathbf{39} \rightleftharpoons \mathbf{40}$ wird durch wechselseitiges Auftreten von **40** bei der Thermolyse von **29** bzw. **41** bei Thermolyse von **28** bewiesen.

Aus **39**, das ein 1,5-Hexadienstrukturelement enthält, bildet sich durch Cope-Umlagerung nach langen Thermolysezeiten in geringem Anteil das Sechsringprodukt **35**.

Als Resultat einer konzertierten 3,3-sigmatropen Cope-Umlagerung über einen auch hier vermutlich energetisch günstigeren quasi Sesselübergangszustand erwartet man eine trans-Anordnung vom Methyl- und Vinylsubstituenten in **35**.

*Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist das bei der Thermolyse von **29** als B bezeichnete Produkt in Tab.38 mit **57** identisch.



35 trat bei der Pyrolyse von 28 nur zu 1.6 % auf. Ein analoges Sechsringprodukt mit cis-Methylgruppe, gebildet aus 57, wurde bisher nicht beobachtet.

Die Zwischenstufe t,c-85 stabilisiert sich analog eines Intermediats t,c-21 durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Wie bereits diskutiert kann diese Reaktion (s.Kap. 4.1) entweder als erlaubte konzertierte Reaktion mit ungewöhnlicher $[\pi^4_a + \pi^2_a]$ Stereochemie oder als zweistufiger Prozeß aufgefaßt werden. Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse im [4.2.0]-System 20 konnte aufgrund der fehlenden stereochemischen Markierung zwischen beiden Mechanismen nicht unterschieden werden. Für eine $[\pi^4_a + \pi^2_a]$ -Cycloaddition müßte ausgehend von t,c-85 die stereospezifische Bildung des Tricyclus 30 mit syn-Stellung der Methylgruppe gefordert werden.

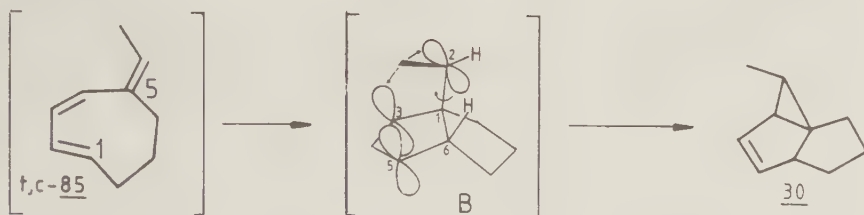
Mit 28 als Edukt, das über 99.5 % isomerenrein war, konnten wir neben der dominierenden Bildung von 30 sein Epimer 31 mit anti-ständiger Methylgruppe nur in Spuren nachweisen. Das Verhältnis von 30 zu 31 betrug unter den Thermolysebedingungen innerhalb einer sehr engen Schwankungsbreite durchweg 99:1. Durch unabhängige Thermolyse von 30 wurde sichergestellt, daß eine direkte Epimerisierung zu 31 ohne Bedeutung ist. Dieses Produktverhältnis ist offenbar Resultat einer kinetischen Kontrolle, da laut Kraftfeldrechnung 30 gegenüber seinem Epimer 31 um 1.12 kcal/mol (vgl. Tab.21) instabiler gefunden wird.

Die beobachtete 99 % stereoselektive Reaktion kann mechanistisch unterschiedlich interpretiert werden. Einerseits könnte sie Resultat einer dominierenden konzertierten Cycloaddition sein, die gegenüber einem mehrstufigen Prozeß über ein äquilibriertes Diradikal als Zwischenstufe um 3.5 kcal/mol (98:2) begünstigt wäre.

Andererseits könnte die Produktbildung ausschließlich über ein Diradikal als Zwischenstufe erklärt werden, das jedoch konformativ nicht äquilibriert³⁸⁾.

t,c-85 liegt aufgrund von Modellbetrachtungen in einer Konformation vor, aus der eine σ -Bindungsbildung zwischen den p-Orbitalen an C₁ und C₅ zu einem Diradikal B mit einem allylischen und einem sekundären Radikalzentrum sehr leicht erfolgen sollte (Schema 22).

Schema 22



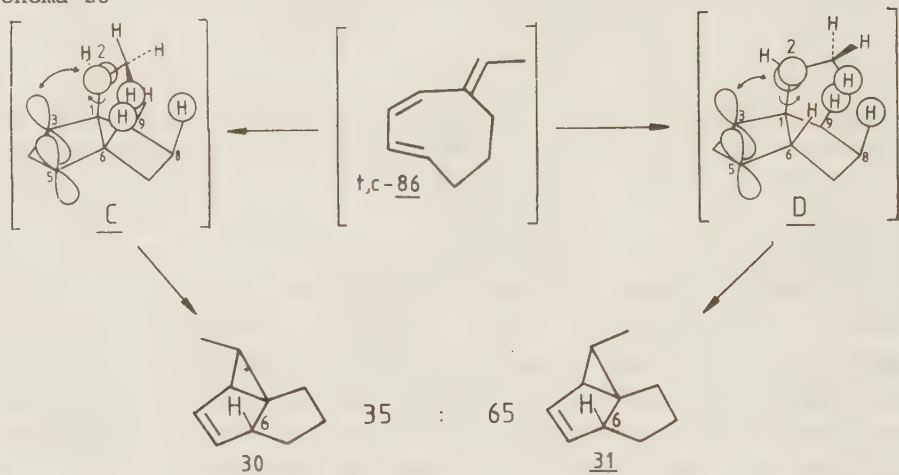
Nach erfolgter Bindung nimmt die Methylgruppe zunächst eine Stellung über dem ungesättigten Fünfring ein (Konformation B*, Schema 22) aus der nur durch geringfügige Drehung (ca. 45 °) um die C₁-C₂-Achse in B eine sofortige Cyclisierung zwischen C₂ und C₃ zu 30 erfolgen kann. Zur Bildung des Epimeren 31 wäre in B eine Rotation um die C₁-C₂-Achse in Pfeilrichtung von größer 100 ° erforderlich. Die bei dieser Rotation zu überwindende Energiebarriere sollte in der Größenordnung einer gauche-anti n-Butan-Barriere liegen. Für letztere wird ein Wert von 3.4 kcal/mol angeführt⁶⁵). Die beobachtete Stereoselektivität von 99 % entspricht bei einer Thermolysetemperatur von 177 °C einem Energieunterschied von 4.1 kcal/mol zwischen den Reaktionswegen zu 30 bzw. 31. Ausgehend von 29, das über 99.2 % isomerenrein war, sollte man aus der [4 + 2]-Cycloadition einer analogen Zwischenstufe t,c-86 mit (E)-konfigurierter Methylgruppe eine ähnlich hohe Stereoselektivität zugunsten von 31 erwarten, sofern die Reaktion konzertiert verläuft. Interessanterweise beobachtet man jedoch eine wesentlich niedrigere Stereoselektivität. Das beobachtete Verhältnis von 31 zu 30 beträgt zu Beginn 65:35, was bei einer Thermolysetemperatur von 175 °C einer Energiedifferenz der Reaktionswege von nur ca. 0.5 kcal/mol entspricht.

Erklärbar ist diese abweichende Selektivität anhand der Diradikalkonformer C und D (Schema 23), die aus einer primären Bindungsbildung zwischen C₁ und C₅ in t,c-86 resultieren sollten. Im Kon-

*In den Diradikalkonformer B, C, D wird die Nummerierung von 30 bzw. 31 beibehalten.

formeren C ist Methylwasserstoff direkt hinter 6-H, im Konformeren D vor 9syn-H plaziert.

Schema 23



Aus diesen Konformeren kann eine Cyclisierung zwischen den radikalischen Zentren an C₂ und C₃ nur erfolgen, wenn durch Rotation um C₁-C₂ die Barriere mit 6-H oder 9syn-H überwunden ist. Diese Barriere entspräche in etwa der der Rotation in *n*-Butan über die ekliptische Konformation (4-6 kcal/mol)⁶⁵). Aufgrund der konformativen Flexibilität des gesättigten Fünfrings sollte die Rotationsbarriere um C₁-C₂ im Diradikal über 9syn-H (siehe D) geringfügig niedriger sein, und damit die Bildung von 31 begünstigen. Die geringe Differenz der Rotationsrichtungen wird offenbar in der geringen Selektivität der Produktbildung von 30 und 31 aus 29 reflektiert.

Aufgrund der geführten Diskussion, die unseres Erachtens alle beobachteten Selektivitäten plausibel erklärt, favorisieren wir für die [4 + 2]-Cycloadditionen beider Stereoisomere den mehrstufigen Reaktionsverlauf.

In Übereinstimmung mit den Verhältnissen in System 20 konnte ein Tricyclus 36 isoliert werden, der das Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerungsprodukt von 30 darstellt. Die Stellung der Methylgruppe wurde spektroskopisch bestätigt. Ein anloges Produkt 38 aus 31 mit anti-Anordnung von Methylgruppe und Dreiring konnte ausgehend von

29 nicht isoliert werden. Hinweise auf das Vorliegen dieses Produktes stammen aus der Thermolyse von 30.

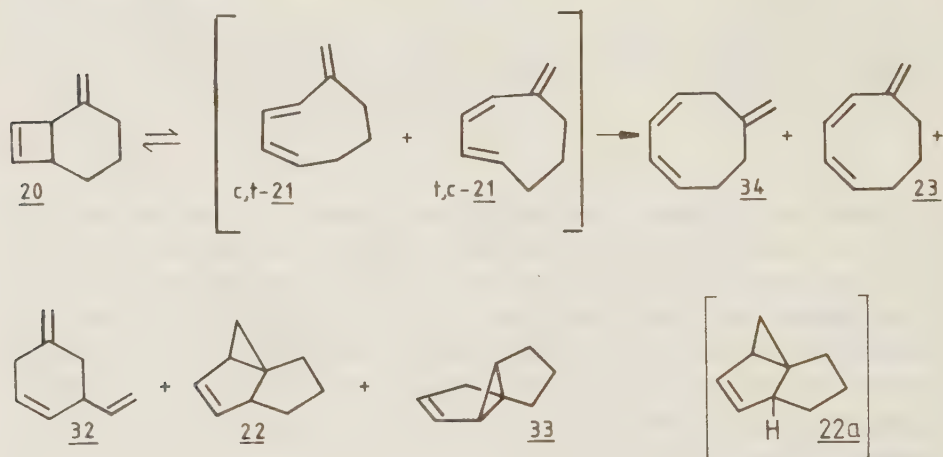
Aus der Thermolyse von 28 und 30 resultiert zusätzlich ein Produkt, für das es im [4.2.0]-System 20 kein Analogon gibt. Wir ordnen ihm die Struktur 37 zu.



37 kann aus 30 durch eine sigmatrope homo [1,5]-Wasserstoffverschiebung gebildet werden, für die zahlreiche Beispiele bekannt⁵⁶⁾ 63) sind. Damit ein Cyclopropanring an einer konzertierten [1,5]H-Verschiebung beteiligt sein kann, wird eine cis-Orientierung von Vinylstrukturelement und Methylgruppe gefordert⁶⁴⁾. Die für diesen Reaktionstyp günstige Anordnung ist in 30 vorgegeben, so daß die Wasserstoffverschiebung mit der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung zu 36 konkurrieren kann.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der mechanistische Verlauf der Cyclobutenringöffnung im Modellsystem *cis*-2-Methylenbicyclo[4.2.0] oct-7-en (**20**) detailliert untersucht.



Die Kinetik der Abnahme von **20** ist streng 1. Ordnung, und läßt sich durch folgende Arrhenius-Gleichung beschreiben :

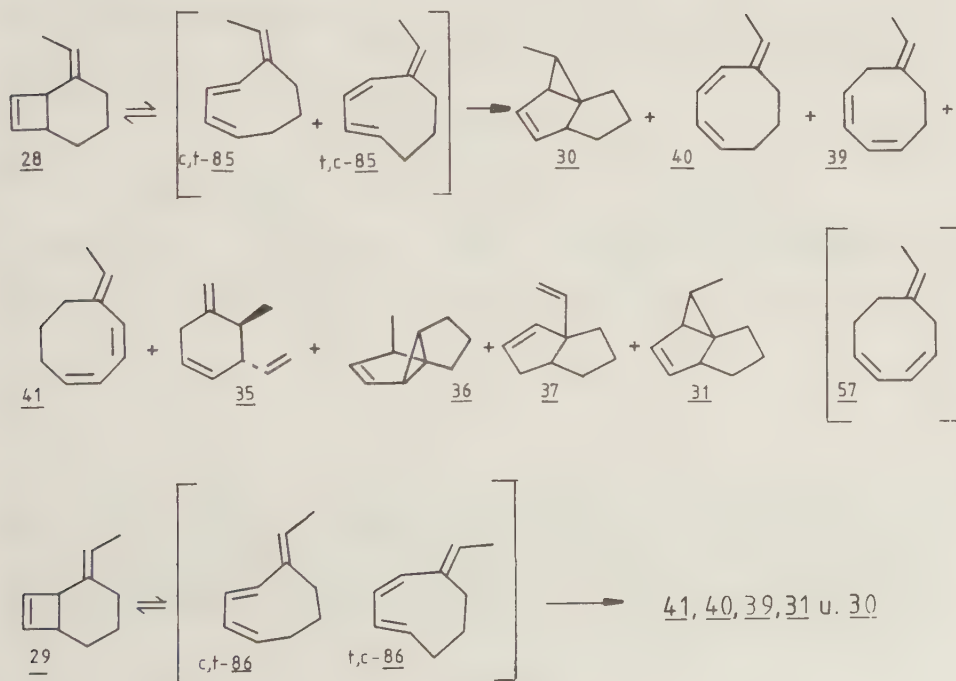
$$\begin{aligned} \log k/s^{-1} &= 13.27 \pm 0.06 - (36.13 \pm 0.12) \text{ kcal/mol/RT} \ln 10 \\ &= 13.27 \pm 0.06 - (151.17 \pm 0.51) \text{ kJ/mol/RT} \ln 10 \end{aligned}$$

Bei seiner Thermolyse bilden sich die fünf Umlagerungsprodukte **22**, **23**, **32**, **33** und **34**. Die Thermolysehauptprodukte **22** und **23** wurden unabhängig synthetisiert. Die Bildung der fünf neuen Kohlenwasserstoffe verläuft über die beiden, aus einer Woodward-Hoffmann erlaubten konrotatorischen Cyclobutenringöffnung resultierenden, gespannten *cis,trans*-Achtringdiene **21**. Aufgrund energetischer Abschätzungen kann eine direkte *trans,cis*-Isomerisierung der Intermediate **21**, die direkt zu **23** führen würde, ausgeschlossen werden. c,t-**21** baut seine Ringspannung durch eine schnelle [1,5]H-Verschiebung zum nicht durchkonjugierten Achtringdien **34** ab, das mit **23** in einem Gleichgewicht (4:96) steht. Als spätes Folgeprodukt

bildet sich aus diesem Gleichgewicht durch eine [3,3]-sigmatrope Cope-Umlagerung das Sechsringsprodukt 32.

t,c-21, dem eine [1,5]H-Verschiebung aufgrund der *exo*-Methylen-Gruppe und der terminalen Position der *trans*-Doppelbindung verwehrt ist, stabilisiert sich durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum Tricyclus 22, der über eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung mit dem Spiroolefin 33 in einem Gleichgewicht steht, das weit auf der Seite von 33 liegt.

Da ein Tricyclus 22a als Produkt einer erlaubten konzertierten $[\pi^4_s + \pi^2_s]$ -Cycloaddition nicht gefunden wird, verbleiben als mechanistische Alternativen eine erlaubte konzertierte $[\pi^4_a + \pi^2_a]$ -Cycloaddition oder ein zweistufiger Reaktionsweg. Da auf der Basis der experimentellen Ergebnisse im [4.2.0]-System 20 aufgrund einer fehlenden stereochemischen Markierung an C₉ zwischen diesen Alternativen nicht unterschieden werden kann, wurde der stereochemische Verlauf der [4 + 2]-Cycloaddition, t,c-21 $\longrightarrow$ 22, anhand des Umlagerungsverhaltens der 2-Ethyliden-substituierten Bicyclo[4.2.0]-octene 28 und 29 näher untersucht.



Ausgehend von **28** beobachtet man als Folgeprodukte der konrotatorisch gebildeten *cis,trans*-Achtringzwischenstufe **85** als Hauptprodukte die Kohlenwasserstoffe **30** und **40** sowie **39**, **41**, **35**, **36**, **37** und ebenfalls **31**.

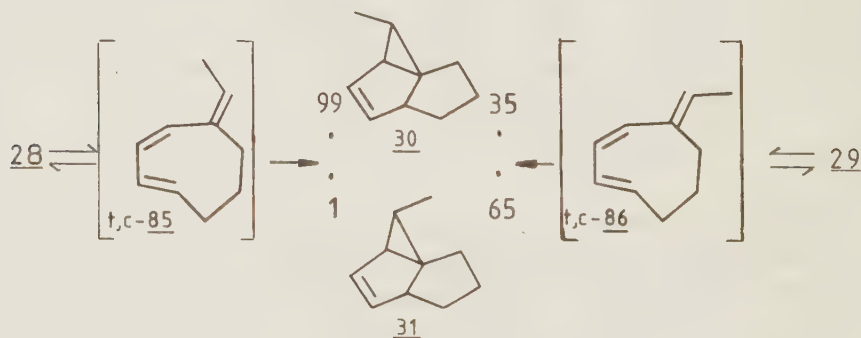
Das Achtringprodukt **39**, das sich durch schnelle [1,5]H-Verschiebung primär aus *c,t*-**85** bildet, setzt sich durch konsekutive Wasserstoffverschiebungen mit **40** und **41** entsprechend ihrer thermodynamischen Stabilitäten ins Gleichgewicht.

Da bei der Thermolyse von **28** auch **41** gebildet wird, das auch als Hauptprodukt der Thermolyse von **29** entsteht, ist ein Wasserstoffverschiebungsgleichgewicht $40 \rightleftharpoons 39 \rightleftharpoons 57 \rightleftharpoons 41$ plausibel, an dem ein experimentell nicht explizit nachgewiesenes **57** beteiligt sein sollte. Aus dem Gleichgewicht $39 \rightleftharpoons 40$ bildet sich zu einem geringen Anteil das [3,3]-sigmatrope Cope-Umlagerungsprodukt **35**.

36 stellt das Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungsprodukt von **30** dar, dessen Bildung mit der sigmatropen homo[1,5]H-Verschiebung zu **37** konkurriert.

Aufgrund analoger Reaktionsmechanismen findet man ausgehend von **29** als Folgeprodukte gespannter Achtringdiene **86** die Kohlenwasserstoffe **41**, **40**, **39**, **31** und ebenfalls **30**.

Mit **28** als Edukt konnten wir neben der dominierenden Bildung von **30** (99 %) sein Epimer **31** zu 1 % nachweisen.

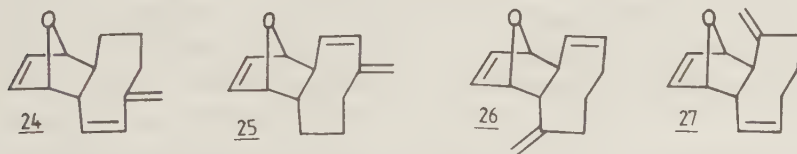


Dies entspricht einer kinetisch kontrollierten (MM2: $\Delta H_f^\circ(30) - \Delta H_f^\circ(31) = 1.1 \text{ kcal/mol}$) 99 %ige stereoselektiven Reaktion von *t,c*-**85** nach **30**, da **30** nur unbedeutend direkt zu **31** epimerisiert.

Ausgehend von **29** findet man nur eine 65 %ige Stereoselektivität ($31 : 30 = 65 : 35$).

Die formal mit $[\pi_a^4 + \pi_a^2]$ -Stereochemie ablaufende Cycloaddition von t,c-85 bzw. t,c-86 zu 30 und 31 sollte nach primärer σ -Bindungsbildung zwischen C₁ und C₅ zu einer Diradikalzwischenstufe mit Allylstrukturelement und sekundärem Radikalzentrum führen, die durch verschieden starke Rotation um die zum sekundären Radikalzentrum führende C-C-Bindung zu 30 und 31 cyclisieren kann. Die voneinander abweichende Stereoselektivität wurde auf der Basis unterschiedlicher Rotationsbarrieren innerhalb der Diradikalzwischenstufe diskutiert.

Das Umlagerungsverhalten der Zwischenstufen c,t-21 bzw. t,c-21, die durch quantitativ verfolgte Thermolyse aus den Furanaddukten 24 - 27 unabhängig generiert werden konnten, wurde eingehend untersucht.



Die Abnahme der Furanaddukte 24 - 27 gehorcht streng dem Gesetz für Reaktionen 1.Ordnung. Die resultierenden Arrheniusparameter sind in Tab.22 zusammengestellt.

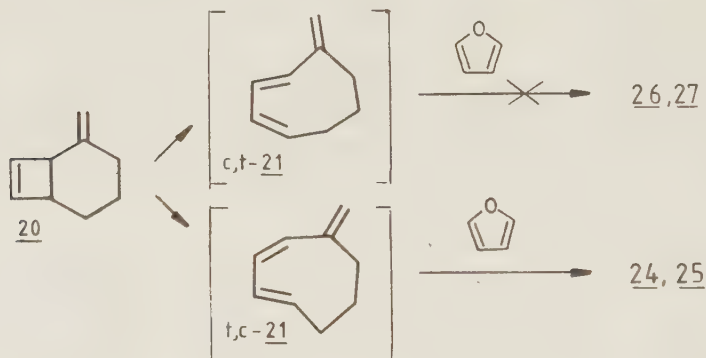
Tab.22 : Arrheniusparameter aus der Kinetik der Cycloreversion der Furanaddukte 24-27

Edukt	log A	E _A [kcal/mol]
24	14.30 ± 0.06	37.46 ± 0.13
25	14.72 ± 0.16	38.34 ± 0.32
26	14.16 ± 0.10	38.18 ± 0.21
27	13.98 ± 0.02	37.56 ± 0.04

Aus den Addukten durch Thermolyse generiertes c,t-21 bzw. t,c-21 recycliciert dominierend zu 20. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß neben der Recyclisierung zu 20 aus 26 bzw. 27 freigesetztes c,t-21 sich in erheblichem Maße auch zu 34, 23 bzw. 32 stabilisiert. Für aus 24 bzw. 25 gebildetes t,c-21 konnte der direkte

Reaktionsweg zu 22 bzw. 33 nicht nachgewiesen werden, da hier die Recyclisierung zu 20 ganz dominiert gegenüber dem primär aus ihm stammenden Anteil an 22 bzw. 33.

Abfangversuche von 20 in Gegenwart von Furan wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.



Aus 20 generiertes t,c-21 konnte in Form seiner Addukte 24 und 25 abgefangen und isoliert werden. Die Zwischenstufe c,t-21 konnte nicht mehr abgefangen werden, da offenbar die bimolekulare Abfangreaktion nicht mit der monomolekularen Isomerisierung konkurrieren kann.

Die Folgeprodukte von 20, die Thermolyse der Furanaddukte 24 - 27 und mit 20 durchgeführte Abfangversuche beweisen die aus 20 in Folge konrotatorischer Cyclobutenringöffnung gebildeten cis,trans-Achtringprodukte als Intermediate.

Die Energiehyperfläche der C_9H_{12} -Isomeren wurde diskutiert.

6. Experimenteller Teil

6.1. Geräte und Betriebsbedingungen

6.1.1 Chromatographie

Analytische Gaschromatographie (AGC)

Gerät: Perkin-Elmer F-20, F-22 und Siemens Sichromat 3
 Detektor: Flammenionisationsdetektor
 Trägergas: Stickstoff, Eingangsdruck 1-2.3 kp/cm² (F20 und F22)
 bzw. 1.2 kp/cm² (Sichromat 3)
 Nebenfluß: 100-200 ml/min
 Säulen: Glaskapillarsäulen, $\phi_i = 0.23-0.38$ mm

A= OV 101, 80 m	F= OV 17, 34 m
B= CW 20 M, 12.5 m	G= TCEB, 56 m
C= OV 17, 10 m	H= OV 101, 50 m
D= OV 17, 3.5 m	I= Marlophen 814, 6.9 m
E= CW 20 M, 59 m	

Präparative Gaschromatographie (PGC)

Gerät: Varian Aerograph 90-P und P-920
 Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor
 Trägergas: Stickstoff bzw. Helium
 Säulen: Gepackte Glassäulen, Trägermaterial Chromosorb P 60-80 mesh., $\phi_a = 12$ mm; Länge und Trennphasenbelegung:

1 20% SE 30, 1.3 m	6 20% QF1, 2.5 m
2 5% FFAP, 1.0 m	7 20% Fraktonitril III, 4 m
3 10% Fraktonitril VI, 2.5 m	8 20% SE 30, 4 m
4 20% SE 30, 2.5 m	9 20% QF1, 4 m
5 20% CW + KOH, 2.5 m	10 20 % CW + KOH, 4 m

Auswertung der Gaschromatogramme:

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Maximum der Registrierung durch den Detektor. Die relativen Produktausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks ermittelt. Für die analytische Gaschromatographie standen dazu folgende elektronische Integratoren zur Verfügung:
 Dialog, Computing Integrator 308
 Perkin-Elmer, Minigrator M-2

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen: Constametric I und II von Laboratory Control,
Latek P 400, Knauer HPLC Pumpe 64

Detektoren: Differentialrefraktometer von Waters 401, Latek,
Knauer

Injektoren: Waters Associates Inc., Rheodyne

Lösungsmittel: vor Gebrauch getrocknet und destilliert (n-Hexan,
Essigester, Methylenchlorid von P_2O_5 ; Ether von
 $LiAlH_4$), wenn nicht p.a. Qualitäten verwendet
wurden. Anschließend wurde im Ultraschallbad ent-
gast.

6.1.2 Spektroskopie 1H -NMR-Spektren

Geräte: Varian T 60 (60 MHz) Bruker WM-250 (250 MHz)

Bruker WP-80 (80MHz) Bruker AM-400 (400 MHz)

Zweidimensionale NMR-Spektren⁸⁶) (COSY, 1H , ^{13}C - δ, δ -Korrelation, INADEQUATE) wurden am Bruker AM 400 registriert. Die verwendeten Lösungsmittel sind bei den einzelnen NMR-Spektren angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind in den δ -Wertwn angegeben, wobei entweder Tetramethylsilan (TMS) oder der Rest an undeutertem Lösungsmittel als interner Standard diene. Die Signalformen werden durch folgende Abkürzungen klassifiziert:

s= Singulett, d= Dublett, t= Triplett, q= Quadruplett,
quin= Quintett, m= Multipllett, k= komplexes Signal.

Sind darüber hinaus Feinkopplungen angedeutet zu erkennen, so wird die Abkürzung m.Fk (mit Feinkopplung) hinzugefügt. Die Auswertung von AB-, ABX-, und ABXY-Systemen o.ä. erfolgte näherungsweise mit den Spektren 1.Ordnung. Angegebene Kopplungskonstanten J (H_z) sind daher scheinbare Kopplungskonstanten.

 ^{13}C -NMR-Spektren

Gerät: Bruker AM 400 (100.6 MHz)

Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf TMS ($\delta=0$ ppm) angegeben. Die Lösungsmittel sind stets angegeben. In den Abkürzungen der Multiplizitäten, wie sie unter "off

resonance"-Bedingungen gefunden wurden, siehe in Kapitel ^1H -NMR-Spektren. Zur weiteren Auswertung zog man DEPT- bzw. ^1H , ^{13}C - δ , δ -korrelierte Spektren heran.

IR-Spektren

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257 ($4000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$)

Es sind jeweils die Lagen der intensivsten, sowie solcher Banden angegeben, die für die Strukturcharakterisierung ausschlaggebend sind. Dabei werden die Intensitäten der Absorptionen wie folgt bezeichnet:

VS= sehr stark, s= stark, m= mittel, w= schwach, vw= sehr schwach.

Massen-Spektren

Geräte: Varian MAT CH5 und MAT CH7

Die Spektren wurden mit einer Energie von 70 eV aufgenommen. GC-MS-Kopplungen wurden auf Stahlkapillarsäulen oder gepackten Glas-säulen durchgeführt.

6.1.3 Schmelzpunktbestimmung

Geräte: Mikroheiztisch der Firma Reichert (Kofler'sche Methode) Schmelzpunktapparatur der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli). Sofern nicht besonders erwähnt, sind die Schmelzpunkte unkorrigiert.

6.1.4 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor, Ilse Beetz, Kronach, durchgeführt.

6.1.5 Thermolysen

6.1.5.1 Statische Thermolysen

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in einem 20 l Pyrexkolben durchgeführt, der in einem Warmluftthermostaten eingebaut und mit einem Vakuumsystem (Pumpstand PD 170 d.Fa. Leybold-Heraeus) ver-

bunden war. Durch geeignete Anbringung des Anschlußhahns an den Reaktionskolben betrug das Volumen, das nicht die gleiche Temperatur hatte wie der Kolben, weniger als 0.2 %. Die Temperatur wurde als Thermospannung eines geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelementes, dessen eines Ende in eine bis zur Mitte des Reaktionskolbens reichende Tasche geführt war, mit einem Präzisionsdigitalvoltmeter der Fa. Yokogawa Electr. Works (Typ 2501) gegen Eis / Wasser gemessen. Die Temperaturschwankungen im Kolben betrugen maximal ± 0.02 °C. Die Druckmessung erfolgte mit der Meßzelle Thermatron TM/1 der Fa. Leybold Heraeus. Die Probeneingabe sowie deren Entnahme erfolgte im Vakuum. Zur Entnahme der gesamten Substanz kondensierte man diese in einen auf -198 °C gekühlten 1 l-Kolben, der über die Vakuuminlinie mit dem Reaktionskolben verbunden war. Für kinetische Messungen wurden aliquote Teile entnommen, indem man den Reaktionsgefäßhahn kurzzeitig öffnete, und einen Teil der Substanz sich in die evakuierte Vakuuminlinie und einen Rundkolben (1 l) entspannen ließ. Nach Schließen des Reaktionsgefäßhahns wurde die Substanz in den 1 l-Kolben kondensiert und anschließend in einen 1 ml Kühlfinger überkondensiert, mit ca. 10 - 20 μ l Lösungsmittel aufgenommen und gaschromatographisch analysiert.

6.1.5.2 Thermolysen im Strömungssystem

Die Thermolysen im Strömungssystem erfolgten in einem 50 cm langen Quarzrohr ($\phi=2$ cm), welches in waagrechter Lage in einem Ofen eingespannt war. Am Ende des Quarzrohres wurde die Substanz in zwei hintereinandergeschalteten und auf -198 °C temperierten Kühlfällen auskondensiert. Die Probeneingabe erfolgte mittels GC-Spritze durch ein Septum. Die Thermolysen wurden bei 0.001 Torr durchgeführt. Vor jedem Versuch wurde das gesamte System durch Injektion von Hexamethyldisilazan und Triethylamin deaktiviert.

6.1.5.3 Thermolysen im Ölthermostaten

Ölthermostat: Lauda NBS-S 15/22
 Steuergerät: Lauda PTR-Regler R-20 Electronic
 Temperaturmeßgerät: Mettler TM-15

Die verwendeten Ampullen wurden basisch deaktiviert. Dazu wurden sie mit gesättigter Natriummethanolatlösung über Nacht stehen gelassen und mit dest. Wasser gründlich gespült, zum Schluß mit we-

nig Aceton. Die Ampullen wurden bei ca. 5 Torr trockengezogen und mit Hexamethyldisilazan (HMDS) gespült, verschlossen und mindestens 12 h stehengelassen. Nach Entfernen des HMDS wurde zweimal mit Triethylamin gespült und restliche Base im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Thermolyse wurden sie mit der jeweils zu thermolysierenden Lösung gefüllt und unter Kühlen mit einem Aceton/Trockeneisbad nach dreimaligem Spülen mit Stickstoff (eingeleitet durch Trockenturm) unter Vakuum abgeschmolzen. Diese Proben wurden für definierte Zeiten in das thermostatisierte Ölbad gehängt. Nach ihrer Entnahme wurden die Ampullen in Eiswasser abgeschreckt und analytisch gaschromatographisch untersucht.

Das verwendete Temperaturmeßgerät Mettler TM 15 wurde im Temperaturbereich von 0 - 225 ° C in Schritten von ca. 20 ° C gegen ein elektronisches Präzissionstemperaturmeßgerät Systemtechnik AB, Modell S 1220 (Schweden) geeicht ⁷⁵⁾. Die angegebenen Temperaturwerte entsprechen korrigierten Werten.

6.1.6 Kraftfeldrechnungen *

Die Berechnung der Bildungsenthalpien erfolgte mit dem von Allinger⁷³⁾ entwickelten und von Roth⁷⁴⁾ erweiterten MM2-Kraftfeld. Die Rechnungen wurden auf der Großrechenanlage der Ruhr-Universität Bochum (Cyber 855) durchgeführt. Wurden für eine Verbindung mehrere konformative Minima unterschiedlicher Energie gefunden, so wurde die Bildungsenthalpie unter Berücksichtigung jedes einzelnen Konformeren entsprechend der Boltzmann-Verteilung berechnet.

* Wir danken Herrn Prof. Dr.W. R. Roth für den Zugang zu Rechenmöglichkeit mit dem modifizierten MM2-Kraftfeld.

6.2. Synthese von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (29)
und (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28) vgl.⁸⁶⁾

In einem unter Stickstoff ausgeheizten Dreihalskolben, versetzt mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Septum, wurden 2.25 g (6.06 mmol) getrocknetes Propyltriphenylphosphoniumbromid (Fa. Merck) vorgelegt und mit 14 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) versetzt.

Es wurden 174 mg (4.46 mmol) NaNH_2 , das in einer Trockenbox durch Waschen mit n-Pentan aus seiner Mineralöl-Dispersion isoliert, getrocknet und in einen abgewinkelten Birnenkolben (NS 14.5) eingewogen wurde, in die Reaktionsmischung eingerieselt. Man refluxierte 14 h unter einem ganz schwachen Stickstoffstrom; nach dieser Zeit war kein Entweichen von NH_3 am Rückflußkühlerausgang mittels pH-Papier mehr feststellbar. Nach einer kurzen Abkühlphase injizierte man 244 mg 80 %iges Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on (71) ¹⁰⁴⁾ (195 mg, 1.60 mmol) in 2.5 ml abs. THF langsam (5-10 min) zur Reaktionsmischung und rührte nachfolgend 22 h bei 55 °C Ölbadtemp.. Zur Aufarbeitung filtrierte man zunächst ab und wusch den Rückstand mit ca. 20 ml n-Pentan nach. Die organische Phase wurde mit 2mal 2 ml H_2O ausgeschüttelt und diese mit 3mal 4 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit 1 ml H_2O gewaschen und dann über Na_2SO_4 getrocknet.

Das AGC der Lösung (Säule F, 120 °C, tr (28, 29) = 18.2 min) zeigt neben Lösungsmittel 92 % des ungetrennten E- bzw. Z-Olefins; der Umsatz des Ketons 71 war vollständig.

Das E/Z- Verhältnis der Isomeren wurde auf einer polaren analytischen Säule (Säule G, 60 °C, tr(29)= 492 s, tr(28)= 508 s) zu 22 : 78 bestimmt.

Das Lösungsmittel wurde mittels einer 20 cm langen Füllkörperkolonne (Braunschweiger Wendeln) bei Normaldruck abdestilliert. Es blieben 2 ml einer klaren gelblichen Flüssigkeit zurück, die durch PGC (Säule 6, 95 °C, tr (28, 29) = 19 min) aufgetrennt wurden.

Ausb.: 80 mg (37.3 % d.Th.) (nach PGC)

Reinheit: 95.5 % (Säule G, 70 °C)

Durch mehrere Wittig-Ansätze und jeweilige PGC-Trennung wurden insgesamt 420 mg des Olefingemisches erhalten, die man in ca. 1200 µl n-Heptan aufnahm. Erneute PGC-Trennung (Säule 7, 65 °C, 135 ml He/min, tr(29) = 98 min, tr (28) = 105 min) ergab die individuellen Isomere. Da die Peaks nicht grundliniengetreunt waren, wurde, um

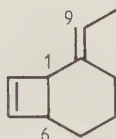
die jeweils notwendige Isomerenreinheit zu erreichen, in 3 Fraktionen aufgefangen, wobei die mittlere Fraktion nachgetrennt wurde. Alle 3 Fraktionen wurden nach jeder GC-Injektion in n-Heptan aufgenommen und auf ihre Isomerenreinheit (Säule G, 70 °C) überprüft.

Reinheit **28** = 99.51 % (0.49 % **29**)

Reinheit **29** = 99.17 % (0.83 % **28**)

Für analytische Zwecke wurde aus der jeweils ein Isomer enthaltenen n-Heptan Lösung durch PGC (Säule 6, 95 °C) dieses Isomer in Substanz gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) **29**
(s.Abb.3, S.15)



δ [ppm]	Sign. form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.42-1.59	m ("dq")	5	4-H 10-H ₃ 5-H	³ J _{10,9} =7.0 ⁴ J _{10,1,3} ≈1.2	1)4)
1.60-1.69	m	1	5'-H		1)
1.75-1.88	m	1	4'-H		
2.10-2.22	dt m.Fk.	1	3-H	² J _{3,3'} =17 ³ J _{3,4,4'} =8.5	5)
2.26-2.36	dd m.Fk.	1	3'-H	² J _{3',3} =17 ² J _{3',4} =8	5)
3.15	q(breit)	1	6-H	³ J _{6,1,5} =4.0	2)
3.33	d m.Fk.	1	1-H	³ J _{1,6} =4.0	2)
5.25	qt(breit)	1	9-H	³ J _{9,10} =6.5-7.0 ⁴ J _{9,3} ≈2-2.5	
6.00	dt	1	7-H	³ J _{7,8} =2.8	3)
6.13	dd	1	8-H	⁷ J _{7,6,1} 1 ³ J _{8,7} =2.8 ³ J _{8,1} =1.0	6)

1) Doppelres.-Exp.: Entkoppl. bei 3.15 ppm (6-H) führt zu einer Vereinfachung des m (1.42-1.59, 5H) auf der Tieffeldseite (dd d) und ebenfalls wird m (1.60-1.69) zu einem dt (13.5 Hz, 4 Hz) und erlaubt damit Zuordnung von 5-H u. 5'-H und zeigt richtige Zuordnung von 6-H.

2) Doppelres.-Exp.: durch Entkoppl. bei 3.15 ppm (6-H) wird d bei 3.33 ppm (1-H) zu einem s; entsprechend vereinfacht sich q bei 3.15 ppm im Falle der Entkoppl. bei 3.33 ppm durch Wegfall einer 4.0 Hz Koppl. zu einem breiten t.

3) Doppelres.-Exp.: sowohl Entkoppl. bei 3.15 ppm (6-H) wie auch bei 3.33 ppm (1-H) vereinfacht sich dt bei 6.0 ppm (7-H) zu dd; dies bestätigt Zuordnung von 7-H.

4) Doppelres.-Exp.: d innerhalb von m (1.42-1.59 ppm, 5H) erscheint als s durch Entkoppl. bei 5.25 ppm (9-H) : 10-H₃

5) Doppelres.-Exp.: Entkoppl. bei 5.25 ppm (9-H) ergibt stärkste Vereinfachung bei zwei Multipletts (2.10-2.22 ppm, 1H und 2.26 - 2.36 ppm, 1H) wodurch die Zuordnung zu 3-H₂ getroffen wurde.

6) Doppelres.-Exp.: dd bei 6.13 ppm (8-H) vereinfacht sich zu d bei Einstrahlung bei 3.33 ppm (1-H).

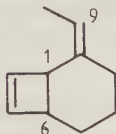
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung
12.81	CH ₃	C-10
18.19	CH ₂	C-5 *
24.77	CH ₂	C-4 *
26.34	CH ₂	C-3
43.96	CH	C-6
49.66	CH	C-1
119.18	CH	C-9
138.21	C	C-2
139.07	CH	C-7
141.03	CH	C-8

* Zuordnung unsicher

IR (CCl₄) u.a.: 3120 m, 3040 s, 2935 vs, 2910 vs, 2860 s, 1650 vw
 (=C-R), 1625 vw (C=C), 1445 m, 1380 m, 1355 m,
 1305 w, 1280 m, 1260 m, 1150 s, 1075 m, 995 m,
 955 m, 875 m, 845 m, 705 s cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 28
 (s. Abb. 2, S. 14)



δ [ppm]	Sign. form.	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.38-1.50	m	1	5-H		1)
1.50-1.68	d + m	5	10-H ₃ 4-H ₂	³ J _{9,10} =7.0	
1.70-1.80	m	1	5-H		1)
2.00-2.10	m	1	3-H	² J=15	
	}AB				
2.32	dm	1	3-H		
3.22	m	1	6-H		
3.68	d	1	1-H	³ J _{1,6} =4.0	2)3)
5.20	qq	1	9-H	³ J _{9,10} =7.0 ⁴ J _{9,3,1} =1.8	3)
6.00	dt	1	7-H	³ J _{7,8} =2.5-2.8 J _{7,1,6} < 1.0	4)
6.14	dd	1	8-H	³ J _{8,7} =2.5-2.8 ³ J _{8,1} =1.0	5)

1) Doppelres.-Exp.: infolge Entkoppl. bei 3.22 ppm (6-H) tritt stärkste Vereinfach. bei m (1.70-1.80 ppm, 1H) und m (1.38-1.50 ppm, 1H) auf, was zur Zuordnung von 5-H₂ führt und die Resonanzlage von 6-H bestätigt.

2) Doppelres.-Exp.: durch Entkoppl. bei 3.22 ppm (6-H) vereinfacht sich d bei 3.68 ppm (1-H) um eine 4.0 Hz-Koppl. zu einem s.

3) Doppelres.-Exp.: durch Einstrahlung bei 3.68 ppm (1-H) verändert sich qq bei 5.20 ppm (9-H) durch Wegfall einer 1.8 Hz-Koppl. von 1-H mit 9-H zu qt.

4) Doppelres.-Exp.: dt bei 6.00 ppm (7-H) vereinfacht sich durch Entkoppl. (3.22 ppm und 3.68 ppm) zu dd durch Wegfall der Koppl. zu 6-H bzw. 1-H.

5) Doppelres.-Exp.: Entkoppl. bei 3.88 ppm (1-H) führt zu Verlust der 1 Hz-Koppl.: dd → d

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung
12.80	CH_3	C-10
19.86	CH_2	C-4 *
27.32	CH_2	C-5 *
32.94	CH_2	C-3 *
42.77	CH	C-6 **
42.84	CH	C-1 **
118.78	CH	C-9
138.19	C	C-2
139.09	CH	C-7
139.36	CH	C-8

*, ** Zuordnung unsicher

IR (CCl_4) u.a.: 3150 m, 3060 s, 29050 vs, 2880 s, 1655 w (=C-R),
1605 vw (C=C), 1445 s, 1380 m, 1355 m, 1310 m,
1290 m, 1260 m, 1145 m, 995 m, 965 m, 880 m,
690 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 134 ($8, \text{M}^+$), 119 ($44, \text{M}^+ - \text{CH}_3$), 105 ($42, \text{M}^+ -$
(28 + 29) C_2H_5), 91 ($100, \text{C}_7\text{H}_7^+$), 79 (22), 77 (22,
 C_6H_5^+), 65 (10), 59 (16), 51 ($12, \text{C}_4\text{H}_3^+$),
41 ($24, \text{C}_3\text{H}_5^+$), 39 ($28, \text{C}_3\text{H}_3^+$).

Elementaranalyse : Ber.: C 89.49 H 10.51
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.22) Gef.: C 89.48 H 10.54

6.3. Synthese von (1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (22)

6.3.1 2-Ethoxycarbonyl-2-(prop-2'-inyl)-cyclopentanon (50)⁶⁷⁾

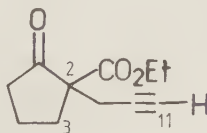
In eine siedende Lösung von 5.4 g (0.138 mol) Kalium in 170 ml tert. Butanol wurde nach Umsetzung zum Alkoholat unter Stickstoff über einen Zeitraum von ca. 20 min 20.0 g (käufl. 97 % d.h. 19.4 g (0.124 mol)) 2-Ethoxycarbonylcyclopentanon zugetropft. Nach weiteren 20 min wurde in die siedende Lösung 18.2 g (0.153 mol) zuvor destilliertes Propargylbromid über einen Zeitraum von 45 min durch einen Tropftrichter langsam zugegeben. Abschließend destillierte man den tert. Butylalkohol ab und goß die auf 0 °C gekühlte Reaktionsmischung auf 125 g gestoßenes Eis. Phasentrennung erfolgte nur nach Aussalzen. Die organische Phase wurde mit dreimal je 40 ml H₂O gewaschen, unter reduziertem Druck eingeeengt, in 150 ml CHCH₃ aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum destilliert.

Ausb.: 17.5 g (70.3 % d.Th.) Lit.⁸⁰⁾: 81.0 % d.Th.

Sdp.: 93 - 100 °C/2 Torr Sdp.⁸⁰⁾: 107 °C/4Torr

Reinh.: 93.3 % (Säule A, 160 °C)

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄) 50



δ [ppm]	Sign.- form	Prot.- zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.25	t	3	8-H ₃	³ J _{8,7} =7
1.85	t	1	11-H	⁴ J _{11,9} =3
2.00-2.50	m	6	3-5-H ₂	
2.60	d	2	9-H ₂	⁴ J _{9,11} =3
4.10	q	2	7-H ₂	³ J _{7,8} =7

IR (CCl₄) u.a.: 3280 s ($\equiv\text{C-H}$), 2945 s, 2120 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1720 m, 1740 vs (breit, C=O), 1440 m, 1420 m, 1400 m, 1365 m, 1320 m, 1275 m, 1240 s, 1225 vs, 1145 vs, 1100 s, 1030 s, 1010 s, 925 m, 855 m cm^{-1} .

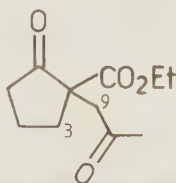
6.3.2 2-Acetyl-2-(ethoxycarbonyl)cyclopentanon (51)⁶⁷⁾

Eine Mischung von 54.2 g (0.279 mol) 2-Ethoxycarbonyl-2-(prop-2'-inyl)-cyclopentanon (50), 380 ml Methanol, 95 ml H₂O, einem HgO-beladenen Dowex-50 H⁺-Harzes⁶⁸⁾ (1.26 g, 200-400 mesh) und 3 Tropfen konz. H₂SO₄ wurden 120 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Harzes wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Den Rückstand nahm man in 300 ml Chloroform auf und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml desselben Lösungsmittels. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels wurde das Chloroform am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen (Rohprodukt 85 g). Die anschließende Vakuumdestillation erfolgte über eine 7 cm- Vigreuxkolonne.

Ausb.: 50.6 g (85.4 % d.Th.) Lit.⁶⁷⁾: 99 % d.Th.

Sdp.: $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}/0.005\text{ Torr}$ (Sdp. nicht angegeben)

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄) 51



δ [ppm]	Sign.-form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.25	t	3	8-H ₃	$^3J_{8,7}=7$
2.10	s	9	11-H ₃	
1.80-2.60	m		3-5-H ₂	
2.85	d	2	9-H ₂	$^3J_{AB}=18$
3.05	d			
4.10	q	2	7-H ₂	$^3J_{7,8}=7$

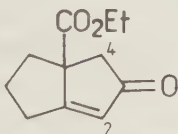
IR (CCl₄) u.a.: 3420 w (C=O, Oberton), 2960 s, 1710 vs (C=O), 1440 m, 1395 s, 1355 s, 1320 m, 1280 s, 1250 s, 1225 vs, 1205 s, 1160 vs, 1145 vs, 1105 s, 1025 s, 970 m, 940 m, 915 m, 850 m cm⁻¹.

6.3.3 5-Ethoxycarbonylbicyclo[3.3.0]oct-1(2)-en-3-on 52⁶⁷⁾

Zu einer refluxierenden Mischung von 13.2 g einer ca. 55 proz. NaH-Dispersion (0.330 mol) in 600 ml trockenem Toluol wurde unter Stickstoff in einem Zeitraum von ca. 2 h eine Lösung von 16.0 g (0.078 mol) 2-Acetyl-2-(ethoxycarbonyl)cyclopentanon (51) in 400 ml trockenem Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch refluxierte weitere 18 h. Anschließend wurde die auf 10 °C gekühlte Mischung vorsichtig mit ca. 180 ml 10 proz. HCl angesäuert (pH-Kontrolle mittels Indikatorpapier). Die abgetrennte wäßrige Phase extrahierte man mit dreimal je 100 ml Ether, die vereinigten organischen Phasen wurden mit insgesamt 100 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Kurzwegdestillation (ca. 100 - 140 °C Ölbadtemp./ 0.1 Torr) lieferte den rohen Keto-Ester 52, der noch Toluol enthielt.

Ausb.: 8.7 g (59 % d.Th.) Lit.⁶⁷⁾: 61 % d.Th.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄) 52



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.20	t	3	11-H ₃	³ J _{11,10} =7
1.90-2.90	m	8	4-H ₂ , 6-8-H ₂	
4.10	q	2	10-H ₂	³ J _{10,11} =7
5.80	"t"	1	2-H	⁴ J _{2,8} < 2

6.3.4 Bicyclo[3.3.0]oct-1(2)-en-3-on 53⁶⁷⁾69)

Der Keto-Ester 52 (8.7 g, 0.045 mol) wurde mit 200 ml 1 proz. NaOH-Lösung versetzt und 1.5 h bei 0 -10 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wusch man anschließend mit insgesamt 80 ml Chloroform, säuerte die wäßrige Phase mit 10 proz. HCl an und extrahierte mit 6 mal 50 ml Chloroform.

Die organische Phase trocknete man über MgSO_4 und zog das Lösungsmittel in der Kälte am Rotationsverdampfer ab. Zurück blieb ein klares Öl, das 10 min mit Hilfe eines Wasserbades erhitzt wurde. Die Gasentwicklung wurde durch Beobachtung des Blasen Zählers verfolgt. Anschließend nahm man den Rückstand in 100 ml Chloroform auf, wusch mit 5 proz. NaOH (ca. 25 ml) und trocknete über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wurde weitestgehend im Vakuum (Minipumpe) in eine Trockeneis/Aceton temperierte Kühlfalle abgezogen.

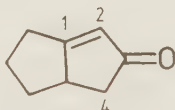
Es bleiben 5.27 g eines süßlich riechenden, klaren Öls zurück, das noch restliches Lösungsmittel enthielt.

Ausb.: 3.9 g (71 % bez. auf 52, 42 % bez. auf 51). Lit.⁶⁷⁾: 38 % Reinheit: 86.2 % (Säule A, 110 °C, tr (53) = 60.6 min).

Ein Teil des Rohproduktes wurde durch PGC gereinigt (Säule 1, 110 °C, tr (53) = 57 min)

Reinheit: 99.3 % (Säule B, 110 °C)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl_3) 53



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.20	m	1	7-H*	
1.80-2.40	m	4	7-H*, 6-H ₂ *, 8-H*	
2.40-3.12	m	4	5-H*, 4-H ₂ *, 8-H*	
5.86	q	1	2-H	⁴ J _J ≈ 1.5-2.0

* Zuordnung vorläufig

IR (CCl_4) u.a.: 3400 w (Oberton, $\text{C}=\text{O}$), 3070 w, 2970 s, 2870 s, 1695 vs ($\text{C}=\text{O}$), 1630 vs ($\text{C}=\text{C}$), 1450 m, 1410 m, 1330 w, 1250 s, 1230 m, 1175 s, 1155 s, 1100 m, 1080 m, 1020 m, 930 m, 870 w, 870 s cm^{-1} .

6.3.5 (1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]nonan-4-on 54 vgl.³⁰⁾

In einem 50 ml Dreihalskolben wurden 950 mg (21.8 mol) ca. 55 proz. NaH-Mineralöldispersion unter N_2 vorgelegt, durch mehrmaliges Digerieren mit getrocknetem n-Pentan und jeweiligem Abdekantieren von Mineralöl befreit. Nachdem restliches Lösungsmittel durch Anlegen eines Vakuums entfernt worden war, wurde bis zum Ende der Reaktion unter einem leichten Stickstoffstrom gearbeitet. Durch Inbetriebnahme des Magnetrührers wurde das NaH pulverisiert. Durch einen Seitenarm des Dreihalskolbens wurden schnell 5.03 g (22.9 mmol) gemörsertes Trimethylsulfoxoniumiodid (umkrist., H_2O) zugegeben. Anschließend injizierte man durch ein Septum langsam 30 ml absolutisiertes DMSO. Die einsetzende heftige Wasserstoffentwicklung war nach ca. 20 min abgeklungen, und es blieb eine milchig weiße Reaktionsmischung zurück. In diese Mischung injizierte man langsam eine Lösung von 2.53 g (20.7 mmol) Keton 52 in 4.5 ml DMSO. Nachdem man 2 h bei Raumtemp. und anschließend 3 h bei 50 °C gerührt hatte, goß man den Inhalt des Reaktionskolbens in 80 ml Eiswasser. Es wurde 7 mal mit je 20 ml Ether extrahiert, 3 mal mit je 10 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Durch vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels bei reduziertem Druck ($p > 200$ Torr) wurden 1.78 g Rohprodukt erhalten. Gemäß AGC (Säule A, 110 °C) handelt es sich außer um Lösungsmittelreste um 76.9 % 54 ($\text{tr}(54) = 66.7$ min) und 23.1 % bicyclisches Keton 53 ($\text{tr}(53) = 60.6$ min).

Die Ketone wurden mittels HPLC getrennt (Ether/n-Hexan = 1:1, 6 ml/min, Si 60, $\text{tr}(54) = 13.5$ min, $\text{tr}(53) = 21.5$ min).

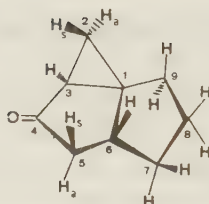
Ausb.: 810 mg 54 (28.7 % d.Th.) 31.8 % d. Th. bez. auf einges. 53
245 mg 53 (9.6 % d.Th.)

Schmp. von 54 : 39 - 41 °C

Reinheit : 54 : > 99.8 %

53 : 98.8% (+ 0.7 % 54) (Säule A, 110 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 54
(s. Abb. 4, S. 20)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.23	dd	1	2s-H	$^2J_{2s,2a}=4.8$ $^3J_{2s,3}=3.2$	
1.25-1.35	m	1	7-H		1) 8)
1.43	dd	1	2a-H	$^2J_{2a,2s}=4.8$ $^3J_{2a,3}=9.2$	9a)
1.50	dd	1	3-H	$^3J_{3,2s}=3.2$ $^3J_{3,2a}=9.2$	7)
1.60-1.70	m	1	9-H		2)
1.70-1.80	m	1	8-H		
1.80-1.92	m	1	8-H		3)
1.98	d	1	5a-H	$^2J_{5a,5s}=18.5$	
1.97-2.08	m	2	7-H, 9-H		4) 8)
2.23	ddt	1	5s-H	$^2J_{5s,5a}=18.5$ $^3J_{5s,6s}=7.5$ $^3J_{5s,7}=1$	9a)
2.33	dt	1	6s-H	$^3J_{6s,7}=10$ $^3J_{6s,5s,7}=7.5$	5) 6) 9)

1) Doppelres.-Exp.: (siehe Abb.30) Einstrahlung bei 1.33 ppm (7-H): Vereinfachung bei 2.33 ppm (6s-H) dt- $\rightarrow$ "dd" und bei 1.97-2.08 ppm (7-H, 9-H); charakteristisch, daß bei 2.23 ppm (5s-H), 1.50 ppm (3-H), 1.43 ppm (2a-H) und 1.23 ppm (2s-H) keine Veränderung.

2) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 1.65 ppm (9-H): Vereinfachung bei 1.70-1.92 ppm (8-H₂), 1.97-2.08 ppm (7, 9-H); die Cyclopropanprotonensignale bei 2.23 ppm (5s-H), 1.98 ppm (5a-H) und 2.33 ppm (6s-H) sind unverändert.

3) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 1.85 ppm (8-H): Cyclopropanprotonen, 5s-H, 5a-H und 6s-H (siehe 2)) unverändert, bei den übrigen Resonanzlagen Vereinfachungen.

4) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 2.02 ppm (7,9-H): Signale bei 2.33 ppm (6s-H) verändert zum quasi dd; 1.70-1.92 ppm (8-H₂), 1.60-1.70 ppm (9-H) und 1.25-1.35 ppm (7-H) sind vereinfacht.

5) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 2.33 ppm (6s-H): ddt bei 2.23 ppm (5s-H) vereinfacht zu d (m.FK) $J = 18.5$ Hz.; es fehlt die 7.5 Hz Dublettkopplung von 6s-H. Hochfeld 7-H (1.25-1.35 ppm) ist eine große Kopplung (ca. 10 Hz) weggefallen; m bei 1.97-2.08 ppm (Tiefeld 7- und 9-H) zeigt Vereinfachung.

6) $2D^{-1}H, ^{13}C$ -NMR : die CH-Gruppe bei tiefstem Feld korreliert mit einem Wasserstoff, der seine Resonanz im 1H -NMR ebenfalls im tiefsten Feld hat.

7) $2D^{-1}H, ^{13}C$ -NMR : aus 6) folgt für dd bei 1.50 ppm = 3-H

8) $2D^{-1}H$ -NMR (COSY) : 6s-H (2.33 ppm) koppelt außer mit 5s-H nur mit 2 Wasserstoffen, die an ein C-Atom gebunden sind; mit den restlichen beiden Fünfring-CH₂-Gruppen koppelt es nicht 7-H (1.25-1.35 ppm) und 7-H (1.97-2.08 ppm).

9) NOE-Differenz.Exp.: wurden a) in CDCl₃ b) in C₆D₆ und c) in CDCl₃ + C₆F₆ als Lösungsmittel durchgeführt.

a) Einstrahlung bei 1.23 ppm (2s-H) zeigt NOE bei 2.23 ppm (5s-H) und 2.33 ppm (6s-H). Da bei dieser Messung das Signal bei 1.25-1.35 ppm (Hochfeld 7-H), das in Nachbarschaft zur Resonanz bei 1.23 ppm (2s-H) steht, miteingestrahlt wird, ist das Auftreten von NOE bei 2.33 ppm (6s-H) nicht aussagekräftig. Dies Experiment bestätigt jedoch die Zuordnung des Signals bei 2.23 ppm als 5s-H. Durch einen weiteren NOE bei 1.43 ppm gibt sich der geminale 2a-H zu erkennen.

Einstrahlung bei 2.33 ppm (6s-H) liefert zwar NOE bei 1.23 ppm (2s-H), da jedoch das ddt bei 2.23 ppm (5s-H) ebenfalls eingestrahlt wird, resultiert hieraus kein Strukturbeweis, denn nochmals

lige Einstrahlung bei 2.23 ppm (5s-H) zeigt außer beim geminalen Partner (5a-H) auch bei 1.23 ppm (2s-H) NOE.

b) Variation des Lösungsmittels bewirkt, daß die Resonanzlagen von 2s-H und 2a-H nebeneinander liegen; Miteinstrahlung von 2a-H hat keinen störenden Einfluß. Nachteilig ist, daß 5s-H, 5a-H und 6s-H nur als Multiplett resonieren und somit als Ausgangspunkt einer Kern-Overhauser Differenzmessung ausscheiden. Einstrahlung von 2s-H zeigt NOE bei 6s-H und 5s-H; die Aufspaltung von 6s-H ist jedoch innerhalb des Multipletts nicht eindeutig auszumachen.

c) Durch Zugabe einiger Tropfen C_6F_6 zur $CDCl_3$ 1H -NMR-Lösung ergeben sich zwei für die Messung günstige Veränderungen: die Resonanzlagen (siehe a) von 2s-H und 7-H sind nun vollständig getrennt und 6s-H und 5s-H liegen 0.02 ppm weiter auseinander. Einstrahlung von 2s-H allein zeigt NOE bei 6s-H und 5s-H, wodurch die syn-Stellung von 6-H zum Dreiring bewiesen ist.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$)

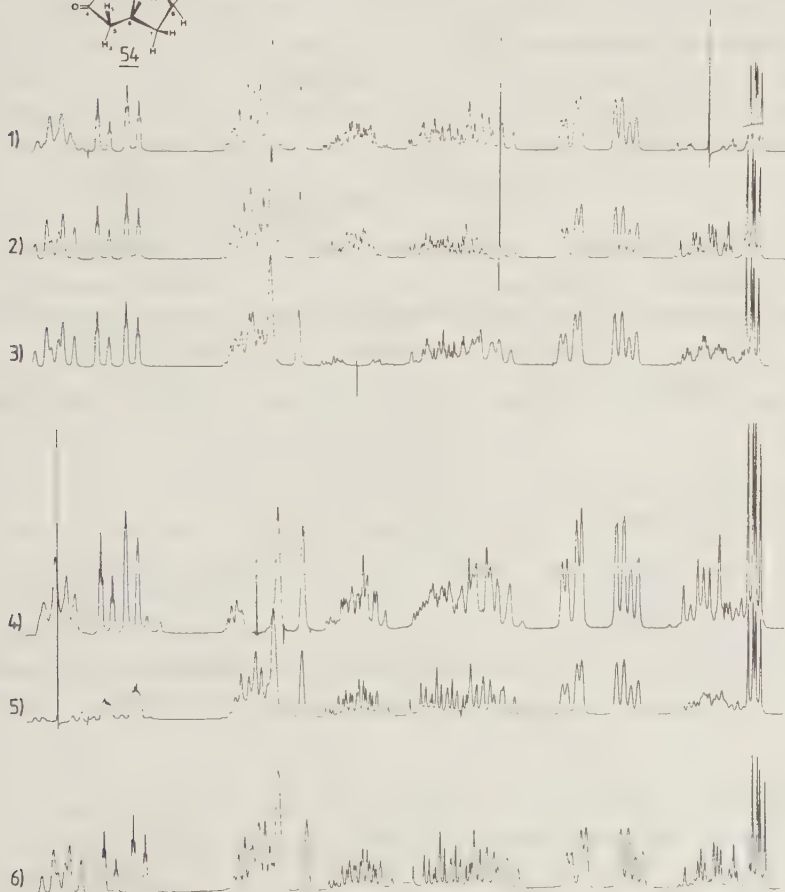
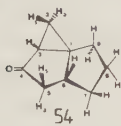
δ [ppm]	DEPT	"gated-decoupled"	Zuordnung
18.05	CH_2	164 Hz	2-C
24.50	CH_2	128 Hz	8-C
29.29	CH_2	128 Hz	9-C
33.87	CH_2	128 Hz	7-C
35.51	CH	175 Hz	3-C
39.93	CH_2	128 Hz	5-C
40.53	CH	128 Hz	6-C
42.36	C	-	1-C
214.50	C	-	4-C

IR (CCl_4) u.a.: 3400 w (Oberton, C=O), 3045 w (CH-Cyclopropan) 2935 s, 2860 s, 1705 s (C=O), 1445 m, 1415 m, 1310 w, 1270 m, 1250 w, 1210 w, 1175 m, 1035 m, 975 m, 940 m, 925 m, 910 m cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z (%) = 136 (25, M^+), 121 (4, $M^+ - CH_3$), 118 (3, $M^+ - H_2O$), 108 (16, $M^+ - CO$), 107 (6), 95 (8, $M^+ - C_3H_5$), 94 (15, $M^+ - CH_2CO$), 93 (16), 92 (5), 91 (10, $C_7H_7^+$), 81 (30, $C_6H_5O^+$), 80 (43), 79 (61, $C_6H_7^+$), 78 (6), 77 (15, $C_6H_5^+$), 73 (6), 68 (8), 67 (11), 66 (9), 65 (7), 63 (2), 56 (3), 55 (100, $M^+ - C_5H_5O$), 53 (15), 51 (8), 50 (3), 42 (2), 41 (17, $C_3H_5^+$), 39 (25, $C_3H_3^+$).

Elementaranalyse : Ber.: C 79.37 H 8.88
 $C_9H_{12}O$ (136.16) Gef.: C 79.32 H 8.79

Abb.30: Doppelresonanzexperiment (400 MHz, $CDCl_3$, gespreizt,
 6) = Originalspektrum 1)-5) vgl. S.16-17).



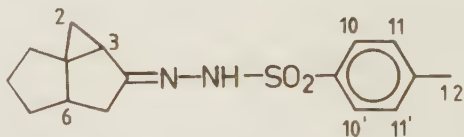
6.3.6 (1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]nonan-4-on-tosylhydrazon
(55) vgl.⁷⁰⁾

140 mg (0.73 mmol) Tosylhydrazid (2mal umkrist. Methanol/Wasser) und 100 mg (0.73 mmol) tricyclisches Keton **54** wurden zusammengegeben und mit möglichst wenig auf etwa 40 °C vorgewärmtem Methanol gelöst und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung bewahrte man 24 h im Tiefkühlfach auf, filtrierte die ausgefallenen Kristalle über eine Mikrofilternutsche ab und wusch mit einigen Tropfen Methanol/Wasser (1:1) nach. Wenn in seltenen Fällen keine Kristalle ausfielen, wurde mit wenig Wasser ausgefällt. Das Hydrazon wurde unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausb. : 198 mg (88.7 % d.Th.)

Schmp.: 152 °C (Zers.)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) **55**



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Kopplg.Konst (Hz)
0.75-2.50	m	15	2-H ₂ , 3-H, 5-H ₂ , 6-H, 7-9-H ₂	
2.40	s		12-H ₃	
7.30	"d" }AA'BB'	2	10,10'-H	³ J _{10,11=10',11'} =8
7.83	"d"	2	11,11'-H	

IR (CDCl₃) u.a.: 3200 m (N-H), 2950 s, 2865 m, 1640 m (-C=N-),
 1600 m, 1335 s (SO₂-N), 1185 m (SO₂-N), 1165 vs, 1020 m, 810 m
 cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z (%) = 304 (5, M^+), 149 (100, $M^+ - SO_2 - C_6H_4 - CH_3$), 139 (10), 132 (19), 120 (23, $C_9H_{12}^+$), 107 (14), 105 (33, $C_8H_9^+$), 91 (82, $C_7H_7^+$), 79 (38, $C_6H_7^+$), 65 (29), 41 (33, $C_3H_5^+$).

Elementaranalyse :

$C_{16}H_{20}O_2N_2S$

Ber.: 304.1246

Gef.: 304.1239 (MS)

6.3.7 (1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (22)

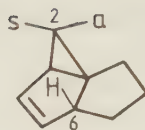
In einem 25 ml Zweihalskolben versehen mit Blasenähler und Septum wurden 200 mg (0.657 mmol) Hydrazon 55 in 5 ml abs. Ether vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von ca. 40 min wurden insgesamt 2670 µl Methyllithium-Lösung (0.54 molar; 1.445 mmol) in Diethylether tropfenweise in die Reaktionsmischung injiziert. Es wurde 1 h ohne Eisbadkühlung nachgerührt. Anschließend gab man langsam 2 ml H₂O zu und extrahierte insgesamt mit 10 ml Ether, wusch die Etherphase 2mal mit je 2 ml H₂O und trocknete über wenig MgSO₄.

Gemäß AGC (Säule A, 110 °C) dieser Rohlösung handelt es sich außer um Lösungsmittelreste um 73.2 % des gesuchten tricyclischen Olefins 22 (tr(22) = 20.3 min). Es treten zwei unbekannte Produkte auf; neben 22.6 % eines Produktes im weiteren Lösungsmittelbereich (tr = 13.7 min) erscheint eine 2.8 % Komponente (tr = 22.1 min) kurz nach 22.

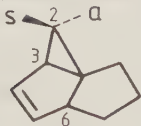
Die Rohlösung wurde durch vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels eingengt und anschließend durch PGC aufgetrennt (Säule 2, 60 °C, 115 ml N₂/min; tr(22) = 4 min).

Ausb.: ca. 25 mg (32 % d.Th.)

Reinheit : 97.2 % (Säule A, 110 °C); Hauptverunreinigung ist unbekannt. 2.6 % (tr = 22.1 min).

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3) 22

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.-Konst. (Hz)
0.19	t	1	2s-H	$^2J_{2s,2a} = -3.9$ $^3J_{2s,3} \approx 3.9$
1.04	dd	1	2a-H	$^3J_{2a,3} = 7.5$ $^2J_{2a,2s} = -3.9$
1.14-1.31	m	1	9-H	
1.34-1.43	m	1	9-H	
1.47-1.72	m	3	8-H ₂ , 3-H	
1.82-2.05	m	2	7-H ₂	
2.60	t m.FK. "q"	1	6-H	$^3J_{6,7} = 7.2$ "q" = $J_{6,(3,4,5)} \approx 2.0$
5.50	dd	1	5-H	$^3J_{5,4} = 5.4$ $^4J_{5,6} = 2.0$
5.81	d m.FK. "t"	1	4-H	$^3J_{4,5} = 5.4$ "t" = $J_{5,(3,6)} \approx 1.5$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 22 ; aus Pyrolyse von 20

δ[ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
0.19	t	1	2s-H	$^2J_{2s,2a} \approx ^3J_{2s,3} \approx 3.8$	1)
1.05	dd	1	2a-H	$^3J_{2a,3} = 7.8$ $^2J_{2a,2s} \approx 4.0$	1)
1.20-1.30	"dq"	1	9s-H	$J = 7.5$ $J = 12.5$	1)
1.36-1.43	dq	1	9a-H*	$J \approx 7.5, J \approx 2.0$	1)
1.52-1.68	m	3	8-H ₂ , 3-H		
1.88-2.07	m	2	7-H ₂		
2.60	t m.FK. "q"	1	6s-H	$^3J_{6,7} = 8.2$ "q" = $J_{6,(3,4,5)} \approx 2-2.5$	2)
5.50	dd	1	5-H	$^3J_{5,4} = 5.5$ $^4J_{5,6} = 2.2$	
5.82	d m.FK. "t"	1	4-H	$^3J_{4,5} = 5.5$ "t" = $J_{5,(3,6)} \approx 1.5$	

* Zuordnung unsicher

1) NOE - Differenz.Exp.: Einstrahlung bei 0.19 ppm (2s-H) zeigt deutlichen NOE bei 2.60 ppm. Gleichzeitig beobachtet man Signalverstärkung bei 1.05 ppm und im Bereich 1.20-1.30 ppm. Dadurch ist die Zuordnung des ersten Signals zu 2a-H weiter abgesichert; beim zweiten Signal sollte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um 9s-H handeln.

2) NOE - Differenz.Exp.: Einstrahlung bei 2.60 ppm (6-H) zeigt NOE bei 0.19 ppm. Die syn-Stellung von 6-H zum Dreiring in 22 ist damit eindeutig belegt; weiter NOE bei 5.5 ppm > NOE bei 5.82 ppm : 5.5 ppm = 5-H.

6.3.8 (1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]nonan-4-on-semicarbazon (55a) vgl. 42)

Nachdem man 350 mg (3.14 mmol) Semicarbazidhydrochlorid und 350 mg (4.27 mmol) Natriumacetat gut gemörsert hatte, kochte man die Suspension mit 3.5 ml abs. Ethanol 15 min und filtrierte ab. Das Filtrat wurde nochmals auf 60 °C erhitzt und man fügte 70 mg (0.51 mmol) des Ketons **54** gelöst in wenig Ethanol hinzu und rührte 1 h bei dieser Temperatur nach. Temperaturerhöhung führte zur Zersetzung der Lösung.

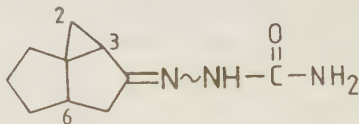
Da nach Zugabe von Wasser kein Feststoff ausfiel, ließ man langsam auf Raumtemp. abkühlen, entgaste im Ultraschallbad und lagerte die Lösung über Nacht bei - 30 °C. Der ausgefallenen weiße Feststoff (27 mg, Schmp.: 156 °C) wurde abgenutscht. Aus der eingeengten Mutterlauge ergaben sich weitere 30 mg (Schmp.: 146 °C), die aus warmen Ethanol umkristallisiert wurden.

Beide Fraktionen wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

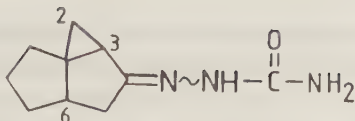
Ausb.: 57.4 % d.Th. Schmp.: 156

Weiteres Umkristallisieren erhöhte den Schmp. nicht und ergab keine regelmäßigen Kristalle.

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) **55a**



δ[ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung
0.75-2.50	m	12	
Ringprotonen			
5.30	s(br)	2	- NH ₂
7.75	s(br)	1	NH
7.92	s(br)		

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 55a

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
0.82	dd	1	2s-H*	$^3J_{2s,3}=5.0$
		}30:70		$^2J_{2s,2a}=3.5$
0.98	dd	1	2s'-H*	$^3J_{2s',3'}=5.0$
				$^2J_{2s',2a'}=3.5$
1.20-2.40	m		Ringprotonen	
darin:				
1.35	dd	1	3-H	$^3J_{3,2a}=8.5$
				$^3J_{3,2s}=5.0$
7.75	s	1		
		}30:70	NH*	
7.92	s	1		

* Zwei bei hohem Feld abgesetzte dublettierte Dubletts sowie zwei NH-Protonen bei tiefstem Feld im Integrationsverhältnis 30:70 deuten auf die Anwesenheit eines zweiten Isomers hin.

IR (CDCl_3) u.a.: 3605 w, 3530 vs (N-H), 3470 m, 3410 s (NH_2), 3390 s, 3210 m (breit), 3070 m, 2960 vs, 2870 s, 1670 vs (C=O), 1560 vs (N-C=O), 1445 vs, 1395 s, 1320 w, 1295 w, 1245 w, 1215 m, 1080 s, 1040 m, 980 w cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 193 (33, M^+), 150 (64, $\text{M}^+ - \text{NHCO}$), 149 (26, $\text{M}^+ - \text{CONH}_2$), 133 (21), 132 (36), 121 (100, $\text{M}^+ - \text{NNHCONH}_2$), 106 (22, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$), 105 (22, C_8H_9^+), 92 (23, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$), 91 (54, C_7H_7^+), 87 (22), 80 (14, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$), 79 (43, C_6H_7^+), 77 (32, C_6H_5^+), 69 (28, C_5H_9^+), 53 (121, C_4H_5^+), 51 (12, C_4H_3^+), 44 (31, OCNH_2^+), 41 (40, C_3H_5^+), 39 (36, C_3H_3^+).

Elementaranalyse :	Ber.: C 62.15	H 7.82
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (193.25)	Gef.: C 62.28	H 7.64

6.4. Synthese von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (25) und 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (24)

6.4.1 cis,trans-1,3-Cyclooctadien-Silbernitratkomplex (56)¹⁷⁾

Eine Lösung von 40.0 g (0.351 mol) cis,cis-1,3 Cyclooctadien (COD) und 1.50 g (0.012 mol) Acetophenon als Sensibilisator in 340 ml n-Pentan (Dri-Na, dest) wurde zunächst 10 min im Ultraschallbad entgast und anschließend insgesamt 63.5 h mit einer Hochdrucklampe TQ150 (Fa.Hanau) in einer Pyrex-Belichtungsapparatur belichtet. Die Lösung wurde durch einen schwachen Stickstoffstrom gewälzt. Um Verdampfungsverluste gering zu halten, wurde der Stickstoffstrom durch einen mit Trockeneis/Aceton gefüllten, aufgesetzten Trocken-eisrückflußkühler geleitet. Zur Lampenkühlung wurde mittels Kryostat (Fa. Linde) Methanol von 0 °C umgewälzt. Die Innentemperatur der Lösung betrug ca. 10 °C.

Der Photolyseverlauf wurde durch AGC verfolgt; die relativen Produktverhältnisse nach Beendigung der Photolyse sind nachfolgend angegeben (Säule C, 50 °C; Injektor und Detektor 65 °C):

tr (Bicyclo[4.2.0]oct-8-en) = 56 s	0.10 %
tr (COD) = 79 s	76.55 %
tr (cis,trans-COD) = 88 s	23.35 %
	100.00 %

Die Photolyselösung wurde schnell in einen 1l- Weithalskolben transferiert und auf 0 °C gekühlt. Man tropfte 155 ml einer 20 %igen wäßrigen Silbernitratlösung (30.7 g, 0.181 mol) hinzu und rührte 2 h heftig bei 0 °C nach. Es fiel sofort ein weißer Feststoff aus, der nach 2 h abfiltriert wurde.

Rohausb.: 11.3 g (53.7 % bez. auf umgesetztes COD) Lit.¹⁷⁾: 82 %

Es wurde einmal aus Methanol umkristallisiert.

Ausb.: 7.6 g (36.1 % bez. auf COD) Lit.¹⁷⁾: 47.4 %

Schmp.: 128 °C Lit.¹⁷⁾: 125 - 127 °C

MS (70 eV) : m/e % = kein M^+ , 108 (22, COD), 93 (42), 91 (24, $C_7H_7^+$), 80 (48), 79 (100, $C_6H_7^+$), 77 (42, $C_6H_5^+$), 67 (52), 66 (18), 54 (14), 51 (16), 41 (32, $C_3H_5^+$), 39 (42, $C_3H_3^+$).

6.4.2. cis,trans-Cyclooctadien (13)¹⁷⁾²²⁾

Es wurden 5.0 g (17.98 mmol) des Silbernitratkomplexes **56** in 30 ml n-Pentan tropfenweise mit 25 ml konz. Ammoniak bei Raumtemp. versetzt. Nachdem sich der Komplex zersetzt hatte (ca. 10 min nach letzter Zugabe) wurde über eine Mikrofilternutsche abfiltriert (bräunlich, viskose Masse) und die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Ammoniakphase wird nochmals mit 30 ml n-Pentan nachgewaschen. Die vereinigten Pentanphasen wurden kurz (10 min) über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter dem Abzug über eine 10 cm - Vigreuxkolonne mit Hilfe einer Minipumpe ($p > 200$ Torr) schnell in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Pumpenfalle abgezogen. Es bleiben 2.92 g einer trüben, weißlichen Flüssigkeit übrig, die einen besonders intensiven, schnell Übelkeit erregenden Geruch hat.

Laut AGC (Säule C, 45 °C, Injektor und Detektor 65 °C) besteht dieses Rohprodukt zu 66 % aus cis,trans-1,3 Cyclooctadien.

Ausb.: 1.9 g (98 % bez. auf **56**) Lit.¹⁷⁾: 62 %

Aus dem AGC ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

tr (Bicyclo[4.2.0]oct-7-en)	= 63 s	0.09 %
tr (COD)	= 90 s	2.88 %
tr (c,t-COD 13)	= 110 s	97.03 %
		100.00 %

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 13

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.05-2.65	m	8	5-8- H_2	
5.40-5.95	m	3	1,3,4-H	
6.13	d(AB-Teil) m.Fk	1	2-H	$^3J_{2,1}=10$

6.4.3 13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (58) und 13-Oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (59)

2.0 g (18.5 mmol) 13 wurden mit 300 ml frisch dest. Furan bei Raumtemp. unter ganz leichtem Argonstrom gerührt. Bei Bedarf wurde ebenfalls frisch dest. Furan nachgefüllt. Der Verlauf der Umsetzung wurde durch AGC kontrolliert. Es wurde sowohl die Abnahme des Startmaterials 13 (Säule C, 45 °C, Injektor und Detektor 65 °C) wie auch die Bildung von 58 und 59 beobachtet, die jedoch unter den AGC-Bedingungen (Säule C, 130 °C, $\text{tr}(58,59)=192$ s) nicht getrennt wurden. Da kein Standard verwendet wurde, diente bei gleichem Volumen der Reaktionslösung und jeweils gleicher Einspritzmenge der Lösungsmittelpeak quasi als Standard. Nach 259.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Umsetzung abgebrochen, obwohl noch Reste von 13 im AGC, wie auch am Geruch zu erkennen waren.

Überschüssiges Furan wurde mit Hilfe einer Minipumpe ($p > 200$ Torr) in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Kühlfalle abgezogen.

Es bleiben ca. 5-7 ml einer stark gelben, zähen Flüssigkeit übrig, die laut AGC (Säule C, 130 °C) aus 68.5 % 58/59 und zu 22.3 % aus Furan bestand. Die restlichen 10 % entfielen auf 6 weitere Peaks.

Dies Rohprodukt wurde säulenchromatographisch grob gereinigt. Man verwendete eine 15 cm lange Chromatographiesäule mit einem Außen-

durchmesser von 1.5 cm, die mit Kieselgel 60 (Fa. Merck) (200-400 mesh) gefüllt und mit Ether/Hexan (v/v=5/95) als Laufmittel betrieben wurde. Die Eluatfraktionen wurden in 5 ml Schnappdeckelgläschen aufgefangen und die genügend sauberes Produkt enthaltenden Fraktionen wurden durch AGC ermittelt und vereinigt. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig weitestgehend in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Falle abgezogen ($P \approx 180$ bis 50 Torr). AGC-Kontrolle (Säule C, 130 °C) zeigte eine 76.4 %ige Lösung, die 58 und 59 in einer Reinheit von 97.86 % enthielt.

Ausb.: 1.49 g (45.8 % d.Th.)

Auf einer langen analytischen GC-Säule (Säule A, 140 °C) können die Isomeren bei Verdünnung angetrennt werden.

tr (59) = 70.82 min 41.89 %

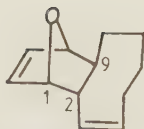
tr (58) = 71.98 min 58.11 %

100.00 %

Ein Teil des Gemisches beider Isomeren wurde für analytische Zwecke mittels PGC (Säule 3, 135 °C, 130 ml N₂/min, tr (59)=47 min, tr (58)=55 min) aufgetrennt.

Bei der 1. Trennung wurde blind geschnitten. Die Anreicherung des jeweils gewünschten Isomers betrug ca 90/10. Die vorgetrennte Isomerenmischung wurde ein zweites mal aufgetrennt, wobei wieder stark geschnitten wurde. Die AGC-kontrollierten ¹H-NMR-Lösungen (Säule A, 140 °C) waren zu 99.9 % isomerenrein.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 59
(s. Abb. 9, S. 31)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng. {COSY}
1.26	ddd	1	9endo-H	$^3J_{9,8}=12.0$ $^3J_{9,2}=4.5$ $^3J_{9,8}=2.5$	1)2)3) {2,8,8'}
1.30-1.50	m	2	7'-H,8'-H		{8',6,7} {7',8,7,9}
1.68-1.83	m	2	6-H ₂		{7,7',5,5'}
1.85-1.93	m	1	8-H		{9,7',8,7}
1.97-2.16	m	2	5'-H,7-H		{6,5,3,4} {6,8,7',8'}
2.40	dm*	1	5-H	$^2J \approx 18$	{6,5',3,4}
2.85	m	1	2exo-H		1)4) {9,3,4}
4.52	d m.Fk.	1	10-H	$^3J_{10,11} \approx 1.5$	{1,11}
4.88	dt	1	1-H	$^3J_{1,2}=4.5$ $^3J_{1,10,12} \approx 1.0$	{2,10,12}
5.15	ddt	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.5$ $^3J_{3,2}=6.3$ $^4J_{3,5}=2.0$	{4,2,5,5'}
5.45	dtd	1	4-H	$^3J_{4,3}=11.5$ $^3J_{4,5}=4.5$ $^4J_{4,2}=2.0$	{3,2,5,5'}
6.30	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=6.0$	5)
6.50	dd	1	11-H	$^3J_{12,1}=1.6$ $^3J_{11,12}=6.0$ $^3J_{11,10}=2.0$	{11,1} 5) {12,10}

' = Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe ; * komplexes Signal,
{ } Kreuzsignal mit

- 1) $2D-^1H, ^{13}C-NMR$: Zuordnung folgt unmittelbar aus C,H-Korrelation.

- 2) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 1.26 ppm (9n-H): Neben uncharakteristischen Vereinfachungen bei 1.30-1.50 ppm (8'-H,7'-H) und 1.85-1.93 ppm (8-H) zeigt sich die stärkste Vereinfachung bei 2.85 ppm (2exo-H). Dublettkopplung zu 2exo-H ist weggefallen. Dublett bei 4.52 ppm (10-H) unverändert, woraus folgt, daß 10-H und 9-H einen Diederwinkel von ca. 90 ° bilden.

- 3) $2D-^1H, ^1H-NMR$: Kreuzsign. mit Sign. von 2-H und 8-H₂.

- 4) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 2.85 ppm (2exo-H): ddd bei 1.26 ppm (9endo-H) vereinfacht sich zu dd; die 4.5 Hz Koppl. zu 2exo-H ist weggefallen. Das dt bei 4.88 ppm (1-H) vereinfacht sich zu einem Singulett m.Fk. Der Wegfall einer 4.5 Hz Kopplg. an dieser Stelle (Diederwinkel H-2,H-1 $\approx$ 45 °) in Verbindung mit der Tatsache, daß durch Einstrahlung bei 1.26 ppm (9endo-H) das Dublett bei 4.52 ppm (10-H) unverändert bleibt (siehe 2), beweist die trans-Verknüpfung des Achtrings in 59. Die Reduzierung des ddt (3-H) bei 5.15 ppm zu einem dt (-d-Kopplg. 6.3 Hz) bestätigt die Lage der Achtringdoppelbindung. Weitere Unterstützung folgt aus der gleichzeitigen Vereinfachung des dtd bei 5.45 ppm (4-H) zu einem dt (-d-Kopplg. 2Hz).

- 5) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.30 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H , und dd bei 6.50 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	DEPT	$\delta, \delta-^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ Kreuzsign.mit	Zuordnung
24.71	CH_2	6,6'-H	C-6
30.37	CH_2	7,7'-H	C-7
31.76	CH_2	5,5'-H	C-5
33.67	CH_2	8,8'-H	C-8
43.29	CH	2x-H	C-2
51.34	CH	9n-H	C-9
81.02	CH	1-H	C-1
84.52	CH	10-H	C-10
128.72	CH	3-H	C-3
130.34	CH	4-H	C-4
131.70	CH	12-H	C-12
138.16	CH	11-H	C-11

IR (CCl_4) u.a.: 3130 vw, 3080 w, 2990 vs, 2920 vs, 2850 vs, 2820 m, 1655 w ($\text{C}=\text{C}$), 1605 vw, 1455 m, 1445 m, 1425 m, 1330 m, 1310 w, 1270 m, 1100 w, 1060 w, 1030 m, 1000 m, 990 m, 950 m, 910 s, 900 m, 695 s, 640 m cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 176 (0.4, M^+), 133 (1.5, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 108 (56, $\text{C}_8\text{H}_{12}^+$), 93 (60), 91 (30, C_7H_7^+), 81 (30, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$), 80 (70), 79 (100, C_6H_7^+), 77 (34, C_6H_5^+), 68 (14, Furan), 67 (42), 41 (38, C_3H_5^+).

Elementaranalyse : Ber.: C 81.77 H 9.15

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.26) Gef.: C 81.92 H 9.25

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 58
(s. Abb. 8, S. 30)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
0.72	qd	1	8'-H	$^2J_{8',8} \approx$ $^3J_{8',7(7')} \approx 12$ $^3J_{8',4}$	1)
1.26-1.38	dd	1	7'-H	d:4.0, d:1.2	
1.50-1.60	dd	1	6'-H	d:3.5, d:1.2	
1.70-1.85	m	3	9exo-H, 6-H, 8-H		2) 3)
1.98-2.13	m	2	5'-H, 7-H		
2.18	m	1	2endo-H		2) 3)
2.33-2.43	dm	1	5-H	$^2J_{5,5'} = 18.5$	4)
4.65	s m.Fk.	1	1-H		
4.78	d m Fk.	1	10-H	$^3J_{10,9} = 4.5$	
5.48	dtd	1	4-H	$^3J_{4,3} = 11.5$ $^3J_{4,5} = 4.5$ $^4J_{4,2} = 2$	
5.63	ddt	1	3-H	$^3J_{3,4} = 11.5$ $^3J_{3,2} = 6.0$ $^4J_{3,5} = 2.8$	
6.22	dd	1	11-H	$^3J_{11,12} = 6.0$ $^3J_{11,10} = 1.6$	5)
6.43	dd	1	12-H	$^3J_{12,11} = 6.0$ $^3J_{12,1} = 2.0$	5)

' = Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe

1) Doppelres.-Exp.: Durch Einstrahlung bei qd 0.72 ppm (8'-H) vereinfachen sich Multipletts bei 1.26-1.38 ppm (7'-H), 1.50-1.60 ppm (6'-H), 1.70-1.85 ppm (3H, 9exo-H, 6-H, 8-H) und der Hochfeldteil des Multipletts 1.98-2.13 ppm (7-H). Auch aufgrund von Anisotropie der Doppelbindung kann 8'-H bei höchstem Feld resonieren.

2) $2D-^1H, ^1H-NMR$: Zuordnung von 9exo-H und auch von 2endo-H folgt aus COSY; nur 10-H (d) hat Kreuzsign. zu m (1.70-1.85 ppm, 3H), womit die Lage von 9exo-H bestimmt ist; 1-H (s) hat kein Kreuzsign. (siehe 3).

3) $2D-^1H, ^{13}C-NMR$: 9exo-H führt zu C-9, wodurch einzige noch nicht zugeordnete CH-Gruppe (DEPT) für C_2 übrigbleibt; C_2 ist direkt mit m bei 2.18 ppm korreliert.

4) Doppelres.-Exp.: Durch Einstrahlung bei m (2.33-2.43 ppm) (5-H) vereinfacht sich ddt bei 5.63 ppm (3-H) um eine 2 Hz-Kopplg. zu einem ddd. Bei 4-H (dtd, 5.48 ppm) reduziert sich das Triplett zu einem Dublett. 2endo-H (2.18 ppm) vereinfacht sich uncharakteristisch. Der Tieffeldteil des m bei 1.98-2.13 ppm (2H) vereinfacht sich und gibt sich als 5'-H zu erkennen. Durch gleichzeitiges Auftreten der o.g. Veränderungen ist die Lage der Achtringdoppelbindung auch in bezug auf 2endo-H festgelegt.

5) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.22 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H. dd bei 6.43 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H.

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz, $CDCl_3$)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung
24.75	CH_2	C-6
30.17	CH_2	C-7
30.77	CH_2	C-8
31.81	CH_2	C-5
42.65	CH	C-2
50.22	CH	C-9
81.58	CH	C-10
84.27	CH	C-1

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung
129.38	CH	C-4
132.11	CH	C-3
132.39	CH	C-11
136.83	CH	C-12

IR (CCl_4) u.a.: 3160 w, 3100 m, 3010 vs, 2940 vs, 2870 vs, 2845 s, 1665 m (C=C), 1615 w, 1445 s, 1430 s, 1405 m, 1360 m, 1330 s, 1270 m, 1210 m, 1195 w, 1105 m, 1055 m, 1030 m, 995 m, 940 m, 920 s, 910 s, 885 s, 850 m, 705 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 176 (0.25, M^+), 129 (2.4), 108 (61, $\text{C}_8\text{H}_{12}^+$), 93 (60), 91 (28, C_7H_7^+), 81 (20, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$), 80 (74), 79 (100, C_6H_7^+), 77 (33, C_6H_5^+), 68 (12, Furan), 67 (44), 41 (36, C_3H_5^+), 38 (54).

Elementaranalyse : Ber.: C 81.77 H 9.15
 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.26) Gef.: C 81.83 H 9.12

6.4.4 2,2'-Dipyridyldiselenid (60)⁷⁶⁾

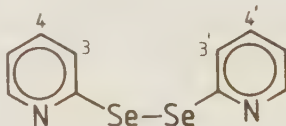
Zu einer Suspension von 6.0 g (76 mmol) Selenpulver in 100 ml abs. Ethanol gab man bei 0 °C 3.5 g (95 mmol) Natriumboranat in kleinen Portionen innerhalb von 45 min. Bei jeder Zugabe fand eine exotherme Reaktion statt. Die resultierende braune Mischung ließ man 30 min bei Raumtemp. stehen. Es wurden 12.5 g (95 %ig, 76 mmol) 2-Brompyridin hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 96 h refluxiert. Während dieser Zeit verfärbte sich die Reaktionsmischung dunkelbraun bis schwarz. Nach Abkühlung auf Raumtemp. wurde 60 min lang Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Der Reaktionskolbeninhalt wurde filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zu einem bräunlich-roten Rückstand eingeeengt. Diesen versetzte man mit

100 ml H₂O, extrahierte 3 mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ und wusch die organische Phase 2 mal mit je 10 ml H₂O. Getrocknet wurde über MgSO₄. Nachdem das CH₂Cl₂ am Rotationsverdampfer abgezogen worden war, blieben 8.83 g eines roten Öls übrig. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Die Chromatographiesäule (50 cm x 3 cm) enthielt als stationäre Phase Kieselgel (230-400 mesh) und wurde mit n-Hexan/Ethylacetat (5:1) eluiert. Das rote Öl separierte sich in eine relativ schnell wandernde gelbe Front und eine langsamer wandernde dunkelrote Phase. Die gelbe Phase wurde in 6 Fraktionen aufgefangen, am Rotationsverdampfer eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die erste Fraktion enthielt unumgesetztes 2-Brompyridin (1.2 g), die letzte kein **60** und die restlichen vier 2,2'-Dipyridyldiselenid (**60**) als gelbe Kristalle.

Ausb.: 4.81 g (44.9 % d.Th.) Lit.⁷⁶): 83 %
Schmp.: 48 °C Lit.⁷⁶): 48-49 °C

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) **60**



δ[ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
7.03	ddd	2	5-H	³ J _{5,4} =7.0 ³ J _{5,6} =4.5 ⁴ J _{5,3} =1.4
7.50	ddd	2	4-H	³ J _{4,3} =8.0 ³ J _{4,5} =7.0 ⁴ J _{4,6} =1.8
7.79	ddd	2	3-H	³ J _{3,4} =8.0 ⁴ J _{3,5} =1.4 ⁵ J _{3,6} =1.0
8.42	ddd	2	6-H	³ J _{6,5} =4.5 ⁴ J _{6,4} =1.8 ⁵ J _{6,3} =1.0

IR (CCl_4) u.a.: 3045 s, 1550 s (br), 1445 vs, 1410 vs, 1275 s, 1145 s, 1100 s, 1075 s, 1040 s, 985 s, 695 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 314 (14, M^+), 235 (4, $\text{M}^+ - \text{Se}$), 156 (52, $\text{M}^+ - 2\text{Se}$), 78 (100, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$), 51 (46).

6.4.5 Iodoxybenzol (61)⁷⁷⁾

Zu einer Lösung von 2.0 g (9.80 mmol, bidest.) Iodbenzol in 40 ml Natriumhypochloridlösung (12-14% Chlor, nicht titriert) wurden 7 ml Eisessig bei Raumtemp. getropft. Es fand eine leicht exotherme Reaktion statt, die zu einem gelben Präzipitat führte. Die Mischung wurde über Nacht heftig gerührt. Der entstehende weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit H_2O , Aceton und Ether gewaschen und im Vakuum (Minipumpe) getrocknet.

Ausb.: 1.74 g (75 % d.Th.) Lit.⁷⁷: 76 %

Schmp.: 253 °C (heftige Zers.) Lit.⁷⁷: 250-253 °C

MS (70 eV) : m/z % = kein M^+ , 204 (100, $\text{M}^+ - \text{O}_2$), 77 (92, C_6H_5^+), 51 (32, C_4H_3^+), 44 (36).

6.4.6 13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien-5-on (62) und 13-Oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien-5-on (63) vgl.⁷⁶⁾

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde unter Stickstoff 75 ml abs. Benzol vorgelegt. Es wurden 6.66 g (28.2 mmol) Iodoxybenzol und 350 mg (1.1 mmol) Selenid 60 hinzugegeben. Zuletzt injizierte man in diese Suspension 950 mg

(5.45 mmol) einer Mischung der Olefine **58** und **59** und erhitzte 6 h unter Rückfluß. Nach dieser Zeit kühlte man die Reaktionsmischung mit einem Eisbad auf Raumtemp. ab und nutschte über Celite ab. Der Rückstand wurde mit wenig abs. Benzol gewaschen. Das AGC (Säule C, 130 °C) der gelblichen Benzolphase zeigt außer Lösungsmittel 61.6 % der Ketone **62** und **63** etwa im Verhältnis 1:1, die unter den GC-Bedingungen nur angetrennt sind. Ausgangsmaterial **58** bzw. **59** ($t_r(58/59) = 3.2$ min) war noch zu ca. 1 % vorhanden. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der dunkelgelbe Rückstand durch Säulenchromatographie grob gereinigt. Die 17 x 1.5 cm starke Säule enthielt als stationäre Phase Kieselgel (230-400 mesh) und wurde mit Ethylacetat-Methylenchlorid ($v/v = 5:95$) als Laufmittel betrieben. Das Eluat wurde in 5 ml Fraktionen (insges. ca. 30) aufgefangen. Nach AGC-Kontrolle (Säule C, 130 °C) wurden Fraktionen etwa gleicher Reinheit vereinigt. Das Laufmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück blieb ein farbloses zähes Öl. Ausb.: 685 mg (66 % d.Th.)

Für analytische Zwecke wurde ein Teil der Substanz mittels HPLC aufgetrennt (Si 60-65, 25 x 2.5 cm; Ethylacetat/Methylenchlorid ($v/v=5/95$, 5 ml/min; $t_r(63)=37$ min; $t_r(62)=45$ min; keine Grundlinientrennung). Um die Isomerenreinheit zu erhöhen, wurde Keton **62** ein zweites Mal HPLC getrennt.

Reinheit **63** : 98.5 %, 1.4 % **62**, Säule C, 140 °C

62 : 90.5 %, 8.3 % **63**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) **63**
(s. Abb.11, S.33)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
1.23	ddd	1	9endo-H	$^3J_{9,8}=12.0$ $^3J_{9,2}=4.0$ $^3J_{9,8}=2.0$	
1.68	m	} 2	8'-H, 7'-H	$^3J_{8',9}\approx^2J_{8',8}\approx$	1)
1.76	qd			$^3J_{8',7}=12.0$ $^3J_{8',7}=3.8$	
2.02	dm	1	8-H	"d" $^2J_{8,8'}\approx 12-14$	
2.13	m	1	7-H		
2.55	ddt	1	6'-H	$^2J_{6',6}=13.3$ $^3J_{6',7}=10.3$ $J_{6',4,7}=1.3$	
2.95	dd	1	6-H	$^2J_{6,6'}=13.3$ $^3J_{6,7}=10.3$	
3.20	"quin"	1	2exo-H		2)
4.58	d(eng)	1	10-H	$^3J_{10,11}=1.5-1.8$	
4.99	d(br)	1	1-H	$^3J_{1,2}=4.5$	3)
5.80	ddd	1	4-H	$^3J_{4,3}=11.8$ $^4J_{4,2}=2.8$ $^4J_{4,6}=1.3-1.5$	4)
6.10	dd	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.8$ $^3J_{3,2}=5.3$	4)
6.36	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5.8$ $^3J_{12,1}=1.5$	5)
6.50	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=5.8$ $^3J_{11,10}=1.8$	5)

' = Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe

1) $2D-^1H, ^1H-NMR$: 9-H (1.23 ppm) hat Kreuzsign. mit Tieffeldteil von m + qd (1.62-1.82 ppm) und dm (2.02 ppm), wobei sich beide Protonen an einem C-Atom befinden ($2D-^1H, ^{13}C-NMR$), daraus ergibt sich Zuordnung als 8- H_2 bzw. C-8.

2) $2D-^1H, ^1H-NMR$: "quin" bei 3.20 ppm (2exo-H) hat Kreuzsign. mit 9-, 1-, 4- und 3-H.

3) $2D-^1H, ^1H-NMR$: d (4.5 Hz) bei 4.99 ppm (1-H) hat Kreuzsign. mit "quin" bei 3.20 ppm (2exo-H), kleines Kreuzsign. mit Sign. bei 4.48 ppm (10-H) und 4.36 ppm (12-H).

4) $2D-^1H, ^1H-NMR$: 2-H hat starkes und schwaches Kreuzsign. mit zwei olefinischen Protonen 3-H und 4-H ; dem starken Kreuzsign. wird 3-H zugeordnet.

5) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.36 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H; dd bei 6.50 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H.

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz, $CDCl_3$)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung *)
24.53	CH ₂	C-7
34.73	CH ₂	C-8
41.57	CH ₂	C-6
46.06	CH	C-2
50.35	CH	C-9
80.55	CH	C-1
84.98	CH	C-10
131.72	CH	C-12
132.22	CH	C-4
138.69	CH	C-11
143.38	CH	C-3
206.38	C	C-5

*) $2D-^1H, ^{13}C$ -Korrelation

IR (CCl₄) u.a.: 3095 w, 3015 m, 2950 s, 2875 m, 1655 vs (C=O), 1455 m, 1395 w, 1335 m, 1315 m, 1260 w, 1170 m, 1130 m, 1095 w, 1025 w, 945 m, 915 s, 905 s, 890 m, 700 s cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 190 (2, M⁺), 162 (6, M⁺-CO), 161 (18, M⁺-C₂H₅), 147 (3, M⁺-CH₃CO), 133 (8, M⁺-C₃H₅O), 122 (8, M⁺-C₄H₄O), 107 (14, C₇H₇O⁺), 105 (10, C₈H₉⁺), 94 (46, C₆H₆O⁺), 91 (29, C₇H₇⁺), 81 (21, C₅H₅O⁺), 80 (34), 79 (46, C₆H₇⁺), 77 (24, C₆H₅⁺), 68 (100, C₄H₄O), 66 (44), 41 (42, C₃H₅⁺), 39 (56, C₃H₃⁺).

Elementaranalyse : Ber.: C 75.76 H 7.42
C₁₂ H₁₄ O₂ (190.24) Gef.: C 75.84 H 7.55

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) 62
(s. Abb. 10, S. 32)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
0.40	qd	1	8'-H	³ J _{8,8',7} =13.0 ³ J _{8',9} =4.5	1)
1.18	dtd	1	8-H	² J _{8,8'} =13.0 ³ J _{8,7} =3.8 ³ J _{8,9} =1.8	1)
1.35-1.61	m	3	9exo-H, 7-H ₂		1) 2)
1.92	td	1	2endo-H	³ J _{2,9} = ³ J _{2,3} =4.8 ⁴ J _{2,4} =2.8	3)
2.32	ddd	} 2	6'-H	² J _{6',6} = ² J _{6,6'} =13.0 ³ J _{6',7} =10.0	1)
2.39	ddt		6-H	³ J _{6',7} =1.5 ³ J _{6,7} =9.5 ³ J _{6,7} =1.5	

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
4.28	s(eng)	1	1-H	$J \approx 0.8$	2)
4.34	d(t)	1	10-H	${}^3J_{10,9} = 4.5$ $J \approx 0.8$	2)
5.77	dd	1	11-H	${}^3J_{11,12} = 5.5$ ${}^3J_{11,1} = 1.5$	4)
5.88	"ddd"	} 2	12-H, 4-H	${}^3J_{4,3} = 11.5$	4)
5.91	"ddd"				
6.08	dd	1	3-H	${}^3J_{3,4} = 11.5$ ${}^3J_{3,2} = 5.0$	4)

' = Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe

1) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: 8'-H (0.40 ppm) und 8-H (1.18 ppm) haben jeweils starkes Kreuzsign. mit 7-H₂ (1.35-1.61 ppm); 7-H₂ (2H von 3H in m 1.35-1.61 ppm) hat starkes Kreuzsign. mit 6-H₂ (2.32-2.39 ppm); 6-H₂ hat kein Kreuzsign. mit 8-H₂ (s.o.).

2) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: d von 10-H (4.5 Hz, 4.34 ppm) führt im COSY zu m (3H, 1.35-1.61 ppm)- das laut C,H-Korr. aus CH- und CH_2 -Gruppe besteht- und damit zu 9exo-H; s von 1-H (4.28 ppm) hat keinen Kopplungspartner im aliphat. Bereich.

3) $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C-NMR}$: die einzige noch nicht zugeordnete nicht olefinische CH-Gruppe bleibt für 2endo-H; die chem. Verschiebung und Kopplungskonst. bestätigen Zuordnung.

4) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: Vergleich mit Furanadd. 58 und 59 zeigt, daß Kreuzsign. dort mit 11-H und 1-H zu 12-H führen, während Kreuzsign. mit 12-H und 10-H zu 11-H weisen; COSY hier erlaubt Zuordnung des dd bei 5.77 ppm zu 11-H, d.h. 12-H liegt unter dm (2H, 5.90 ppm). Die 11.5 Hz-Koppl. hier und im dd bei 6.08 ppm zeigen, daß es sich um 3-H und 4-H handelt (vergl. ebenfalls 58 und 59). Da in cyclischen Enonen 3-H bei tieferem Feld resoniert, wurde dd bei 6.08 ppm 3-H zugeordnet.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6)

$\delta[\text{ppm}]$	DEPT	Zuordnung **)
24.74	CH_2	C-7
31.91	CH_2	C-8
41.28	CH_2	C-6
45.39	CH	C-2
49.29	CH	C-9
81.53	CH	C-10
84.43	CH	C-1
131.99	CH	C-4*
132.94	CH	C-11
136.52	CH	C-12*
148.02	CH	C-3
203.80	--	C-5

* Zuordnung austauschbar

**) $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelation

IR (CCl_4) u.a.: 3160 vw, 3100 w, 3015 s, 2950 vs, 2875 s, 1655 vs ($\text{C}=\text{O}$), 14445 s, 1395 m, 1350 m, 1330 m, 1315 m, 1280 m, 1240 m, 1165 m, 1125 s, 1100 m, 1060 w, 1040 m, 1015 m, 990 m, 945 m, 910 s, 865 s, 705 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 190 (0.2, M^+), 172 (0.3, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 162 (1.6, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 161 (3, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 147 (2.2, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 133 (3.4, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$), 122 (6.6, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 107 (17, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$), 105 (8, C_8H_9^+), 95 (10, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+$), 94 (88, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$), 91 (26, C_7H_7^+), 81 (34, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$), 80 (64), 79 (60, C_6H_7^+), 77 (30, C_6H_5^+), 68 (99, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 66 (100, C_5H_6^+), 55 (14, C_4H_7^+).

Elementaranalyse :	Ber.: C	75.76	H	7.42
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.24)	Gef.: C	75.83	H	7.54

6.4.7 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]-trideca-3,11-dien (25) und 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo-[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (24)

Die Apparatur, bestehend aus 25 ml Dreihalskolben, Gaseinleitungsrohr und Blasenzzähler, wurde unter Stickstoff ausgeheizt. Der Stopfen des dritten Halses wurde je nach Bedarf gegen ein Innenthermometer oder ein Septum ausgetauscht.

Eine Lösung von 510 μ l (3.60 mmol; $d=0.714 \text{ g/cm}^3$) Diisopropylamin in 7 ml abs. THF wurde unter Rühren und N_2 -Strom auf -78°C abgekühlt (Kontrolle durch Innenthermometer). Dazu wurden 2.24 ml (3.60 mmol) einer n-Hexan Lösung von n-Butyllithium innerhalb von 10 min injiziert. Durch Unterstellen eines Eisbades wurde die Lösung langsam auf 0°C erwärmt und bei dieser Temp. 30 min gerührt. Anschließend wurden 1.23 g (3.44 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Hilfe eines abgewinkelten Birnenkolbens langsam in die Reaktionslösung eingerieselt, die sich daraufhin gelb färbte. Das Wittigsalz im Birnenkolben war bis unmittelbar vor seiner Verwendung zum Trocknen mit der Rotationspumpe (0.001 Torr) verbunden. Man rührte 60 min bei Raumtemp. und injizierte anschließend 350 mg (1.84 mmol) des Ketongemisches 62/63 in 2 ml abs. THF innerhalb von 15 min in die Reaktionslösung. Nachdem der Ansatz noch 1 h bei Raumtemp. nachgerührt worden war, wurde die Reaktionsmischung auf 10 g zuerstößenem Eis gegossen und so lange geschüttelt, bis das Eis geschmolzen war. Nach Zugabe von 10 ml n-Pentan wurden die Phasen getrennt und die wäßrige noch 3 mal mit je 6 ml n-Pentan extrahiert. Man trocknete über Na_2SO_4 . Das AGC (Säule C, 130°C) zeigt neben Lösungsmittel 92.3 % der Olefine 24 und 25 ($tr(24)=289 \text{ s}$, $tr(25)=301 \text{ s}$) und insgesamt 1.8 % an unumgesetzten Ketonen 62 und 63. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig bei Normaldruck über eine 20 cm lange, verspiegelte Füllkörperkolonne (gef. mit Braunschweiger Wendeln) abdestilliert. Zuletzt destillierte man noch wenig restliches THF ab. Der noch lösungsmittelhaltige, gelbe Rückstand (1.52 g) wurde auf eine kurze Säule (5 x 1.5 cm; Kieselgel 60; 230-400 mesh) gegeben und mit reinem n-Pentan chromatographiert. Das Eluat wurde in 5 ml-Fractionen aufgefangen, produktenthaltende (AGC-Kontrolle) Fractionen vereinigte man. Nach Abdestillieren des n-Pentans über die Füllkörperkolonne (s.o.), und nach weiterem, vorsichtigen Einengen im Vakuum (Minipumpe, bis 40 Torr, Kühlfalle) wurden ca 375 mg eines klaren Öls erhalten.

Dieses Öl war 49.2 %ig (Säule C, 130 °C) bezüglich der Olefine 24 und 25 .

Ausb.: 184 mg (53 % d.Th.).

Die Olefine wurden mittels PGC getrennt (Säule 3, 135 °C; $\text{tr}(24)=75$ min, $\text{tr}(25)=87$ min). Da Olefin 25 nach einer PGC-Trennung noch 24 enthielt, mußte dieses noch nachgetrennt werden. Die insgesamt erhaltenen 84 mg Substanz (24.2 % d.Th.) setzten sich aus 46 mg 24 und 38 mg 25 zusammen.

Reinheit: 24 (Säule C, 100 °C, $\text{tr}(24)=18.92$ min, 99.9 %)

25 (dito, $\text{tr}(25)=19.05$ min 99.9 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 24
(s.Abb.12, S.34)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.18	ddd	1	9endo-H	$^3J_{9,8}=12.5$ $^3J_{9,2}=4.5$ $^3J_{9,8}=2.5$	1)2)
1.30-1.42	m	1	7'-H		
1.50	qd	1	8'-H	$^2J_{8',8}=^3J_{8',9}=$ $^3J_{8',7}=12.5$ $^3J_{8',7}=3.5$	
1.89	qd	1	8-H	$^3J_{8,9}=^3J_{8,7}=$ $^3J_{8,7}=3-3.5$ $^2J_{8,8'}=13.0$	
2.22-2.32	m	1	7-H		
2.40-2.56	m	2	6-H ₂		
3.02-3.08	m	1	2exo-H		3)
4.56	d	1	10-H	$^3J_{10,11}=1.5$	
4.85-4.96	s(br)		14-H*		
	d	3	1-H	$^3J_{1,2}=4.5$	3b)4)
	d		13-H*	$J \approx 2.5$	

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
5.18	dd	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.5$ $^3J_{3,2}=5.5$	
5.96	dd	1	4-H	$^3J_{4,3}=11.5$ $^4J_{4,2}=2.0$	
6.33	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=6.0$ $^3J_{12,1}=1.5$	5)
6.48	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=6.0$ $^3J_{11,10}=1.5$	5)

' = Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe * Zuordnung unsicher

1) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei ddd 1.18 ppm (9endo-H) bewirkt hauptsächlich Veränderung bei 1.50 ppm (8'-H), 1.89 ppm (8-H) und 3.02-3.08 ppm (2exo-H). Bei 8'-H entfällt eine 12.5 Hz trans-Koppl. zu 9-H, d.h. 8'-H steht syn zum Sauerstoff. Aus dem m bei 3.02-3.08 ppm (2exo-H) entfällt die trans-Dublettkoppl. (4.5 Hz) zu 9endo-H.

2) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: 9endo-H hat Kreuzsign. mit 2exo-H und keines mit 10-H (Diederwinkel ca. 90 °C).

3) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung mit f_2 bei 3.02-3.08 ppm (2exo-H) bedingt hauptsächlich Veränderung bei 4 Signalen:

- bei 9-H (1.18 ppm) entfällt Dublett-Koppl. von 4.5 Hz zu 2-H. Das wechselseitige Entfallen einer Dublettkoppl. von 4.5 Hz (s. 1) u. 2)) beweist die richtige Zuordnung von 2-H und 9-H.
- bei 1-H (4.85-4.96 ppm) entfällt Dublett-Koppl. von 4.5 Hz zu 2-H; damit (s.4)) ist die exo-Stellung von 2-H bewiesen.
- d) durch Entfallen einer größeren (5.5 Hz) und einer kleineren Dublett-Koppl. (2.0 Hz) geben sich 3-H (5.18 ppm) und 4-H (5.96 ppm) zu erkennen.

4) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: 1-H hat Kreuzsign. mit 2-H; in Verbindung mit 2) folgt daraus die trans-Verknüpfung des Achtrings.

5) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.33 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H. dd bei 6.48 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H.

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz, $CDCl_3$)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung ^{*)}
30.38	CH_2	C-7
33.14	CH_2	C-6
34.02	CH_2	C-8
44.05	CH	C-2
51.54	CH	C-9
80.98	CH	C-1
84.67	CH	C-10
119.52	CH_2	C-13
129.73	CH	C-3
131.66	CH	C-12
132.58	CH	C-4
138.24	CH	C-11
148.60	C	C-5

*) $2D-^1H, ^{13}C$ -Korrelation

IR (CCl_4) u.a.: 3100 m, 3010 s, 2955 s, 2900 s, 1635 w, 1595 w, 1470 m, 1390 w, 1355 w, 1335 m, 1315 w, 1275 w, 1130 s, 1005 w, 995 w, 950 s, 920 s, 905 vs, 885 s, 710 vs cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 188 (0.7, M^+), 120 (43, $M^+-C_4H_4O$), 115 (8, $M^+-C_4H_9O$), 105 (32), 93 (12, $M^+-C_6H_7O$), 92 (96, $C_7H_8^+$), 91 (100, $C_7H_7^+$), 81 (6, $C_5H_5O^+$), 79 (27, $C_6H_7^+$), 78 (18, $C_6H_6^+$), 77 (24, $C_6H_5^+$), 68 (6, C_4H_4O), 51 (14, $C_4H_3^+$), 41 (18, $C_3H_5^+$), 38 (39).

Elementaranalyse :	Ber.:	C 82.94	H 8.57
C ₁₃ H ₁₆ O (188.27)	Gef.:	C 82.90	H 8.51

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 25
(s.Abb.13, S.34)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
0.76	qd	1	8'-H	$^2J_{8',8}=^3J_{8',7}=$ $^3J_{8',7}=12.7$ $^3(^4)J_{8',9(6')}=3.8$	
1.35	dddd	1	7'-H	$J=14.1;13.1;9.9;$ $3.5;0.5$	
1.70-1.80	m	2	9exo-H,8-H		1)2)4)
2.12-2.30	ddtd	} 2	7-H	$J=14.5;9.9;7.5;0.5$	
	dd		6'-H	$^2J_{6',6}=14.5$ $^3J_{6',7}=10$	3)
2.38	m	1	2endo-H		2)
2.48	dd	1	6-H	$^2J_{6,6'}=14.5$ $^3J_{6,7}=10$	3)
4.72	s (m.Fk.)	1	1-H		
4.79	d	1	10-H	$^3J_{10,9}=4.3$	1)
4.90	m	2	13-H,14-H		3)
5.67	dd	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.5$ $^3J_{3,2}=6.0$	
6.02	dd (m.Fk.)	1	4-H	$^3J_{4,3}=11.5$ $^4J_{4,2}=2.2$	
6.22	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=6.0$ $^3J_{11,10}=1.5$	5)
6.42	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=6.0$ $^3J_{12,1}=1.7$	5)

' = Hochfeldproton einer CH₂-Gruppe

1) $2D-^1H, ^1H-NMR$: d bei 4.79 ppm (10-H) hat Kreuzsign. mit m (1.70-1.80 ppm, 2H); dies führt zu 9exo-H.

2) $2D-^1H, ^{13}C-NMR$: 9exo-H korreliert mit C-9 CH-Gruppe; C-2 ist die CH-Gruppe bei höchstem Feld, die wiederum zu 2endo-H (2.38 ppm, m) weist.

3) $2D-^1H, ^1H-NMR$: m bei 4.90 ppm (13,14-H) zeigt im aliphat. Bereich nur zu 2 Wasserstoffen Kreuzsign., die zu einem C gehören; hieraus folgt Zuordnung zu 6-H₂.

4) $2D-^1H, ^1H-NMR$: unter der Voraussetzung, daß 9exo-H nicht mit 6-H₂ koppelt, sollte der 2.Wasserstoff in m (1.70-1.80 ppm, 2H), der mit 6'-H mäßig und mit 6-H schwach koppelt eher zu 8-H₂ als zu 7-H₂ gehören.

5) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.22 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H. dd bei 6.42 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H.

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz, $CDCl_3$)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung ^{*)}
30.18	CH ₂	C-7
31.02	CH ₂	C-8
32.97	CH ₂	C-6
43.36	CH	C-2
50.04	CH	C-2
81.64	CH	C-10
84.51	CH	C-1
119.21	CH ₂	C-13
131.93	CH	C-4
132.60	CH	C-11
133.54	CH	C-3
136.67	CH	C-12
148.63	C	C-5

*) $2D-^1H, ^{13}C$ -Korrelation

IR (CCl₄) u.a.: 3100 m, 3000 vs, 2960 vs, 2920 s, 2885 vs, 2820 m, 2795 m, 1645 w, 1595 m, 1500 w, 1470 m, 1455 m, 1395 m, 1355 m, 1335 w, 1290 w, 1195 m, 1165 m, 1130 vs, 1085 m, 1055 m, 1030 m, 1005 m, 945 m, 920 s, 905 m, 875 m, 805 m, 715 m cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 188 (1.4, M⁺), 120 (56, M⁺-C₄H₄O), 115 (8, M⁺-C₄H₉O), 105 (30), 93 (8, M⁺-C₆H₇O), 92 (100, C₇H₈⁺), 91 (98, C₇H₇⁺), 81 (6, C₅H₅O⁺), 79 (26, C₆H₇⁺), 78 (18, C₆H₆⁺), 77 (21, C₆H₅⁺), 68 (8, C₆H₄O), 51 (10, C₄H₃⁺), 41 (14, C₃H₅⁺), 39 (28, C₃H₃⁺).

Elementaranalyse :	Ber.: C	82.94	H	8.57
C ₁₃ H ₁₆ O (188.27)	Gef.: C	82.78	H	9.25

6.4.8 13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (58) und 13-Oxa(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (59)

Es wurden 5.0 g (46.2 mmol) 1,3-Cyclooctadien in 400 ml frisch dest. Furan 1 h durch einen Stickstoffstrom entgast und anschließend mit einer Hochdrucklampe TQ 150 (Fa.Hanau) ca. 65 h belichtet. Die Lösung wurde durch Umwälzung von Methanol (-5 °C) durch den Kühlschacht mittels Kryostat gekühlt und während der Belichtungszeit durch einen geringen Stickstoffstrom gerührt. Alle 12-14 h wurde der Photolyseschacht gereinigt. Verdampfendes Furan wurde mittels aufgesetztem und mit Trockeneis/Aceton gefüllten Trocken-eisrückflußkühlers kondensiert. Nach langen Zeiten auftretende Verluste wurden durch frisch dest. Furan ersetzt. Nach Beendigung der Photolyse wurde die Photolyselösung mit 40 ml 10 %iger NaHCO₃-Lösung gerührt, wodurch sich braunes, polymeres Material abschied. Nach Phasentrennung und Trocknung der organischen Phase mit Na₂SO₄ wurde das Furan bei Normaldruck abdestilliert. Der zurückbleibende, zähe braun-gelbe Rückstand wurde mit 200 ml n-Pentan aufgenommen, erneut mit 40 ml 10 %iger NaHCO₃-Lösung gerührt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des n-Pentans blieben 4.56 g eines gelblichen Rohproduktes übrig, das weiter säulenchromatographisch gereinigt wurde (12 x 1 cm Säule, Kieselgel 60, 230-

400 mesh, Ether/Hexan=5/95, ca. 2 ml/min). Das Eluat wurde in 5 ml-Fractionen aufgefangen und nach AGC-Kontrolle (Säule C, 130 °C, tr(58,59) = 214 s) wurden solche etwa gleicher Reinheit (Fraktionen 5-9) vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Laut AGC (Säule C, 130 °C) ist der klare Rückstand 77.6 %ig.

Ausb.: 260 mg (3.2 % d.Th.).

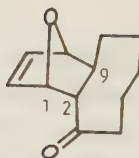
(Spektren siehe Kap. 6.4.7.).

6.4.9 13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-11-en-3-on (73) und 13-Oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-11-en-3-on (74)-vgl. ⁹⁰⁾

Es wurden 3.18 g (25.6 mmol) Cyclooctenon ⁷²²⁶⁾⁹¹⁾, das in 3 Syntheseschritten in 51 %iger Ausbeute aus Cyclooctanon erhalten wurde, mit 370 ml frisch dest. Furan in einer Pyrex-Belichtungsapparatur vorgelegt und 1 h mit Stickstoff entgast. Der Kühlschacht der Lampe war mit einem Kryostaten verbunden, der Methanol von -20 °C umwälzte. Man kühlte die Apparatur weiter mit einem Methanol/Trockeneisbad auf -78 °C ab und belichtete 30 min mit der Hochdrucklampe TQ 150 (Fa.Hanau). Anschließend ließ man die Photolyselösung sich langsam auf Raumtemp. erwärmen und unterstützte diesen Prozeß durch Umwälzung von 35 °C warmen Methanol.

Laut AGC (Säule C, 130 °C; tr(72)= 61 s, tr(73)= 609 s, tr(74)= 1070 s) hatte das Edukt um ca. 30 % gegenüber der Null-Lösung abgenommen. Man belichtete erneut bei -78 °C 30 min und erwärmte anschließend. Die beiden tricyclischen Ketone 73 und 74 hatten sich zu ca. 53 % im Verhältnis 1:1 gebildet.

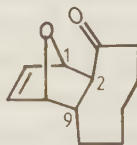
Die Photolyselösung wurde mit 15 ml 10 %iger NaHCO₃-Lösung geschüttelt, sich abscheidendes polymeres Material entfernt und über Na₂SO₄ getrocknet. Man destillierte Furan bei Normaldruck ab und trennte den Rückstand mittels HPLC (2.5 x 35 cm; n-Hexan/Ether = 6/4; 6 ml/min; tr(72)= 13 min; tr(73)= 16 min; tr(74)= 25 min). Nach destillativer Entfernung des Laufmittels erhielt man 1.38 g 72 (43.4 % d.Th.), 1.24 g 73 (25.2 % d.Th.; 96.9 %ig) und 1.13 g 74 (25.2 % d.Th.; 97.9 %ig).

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 73

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.42-2.20	m	9	9-H, 5-8-H ₂	
2.25-2.50	m	2	4-H ₂	
2.85	t	1	2-H	$^3J_{2,9} \approx ^3J_{2,1} = 4.5$
4.48	s	1	10-H	
5.05	d	1	1-H	$^3J_{1,2} = 4.5$
6.38	m(enges ABXY-Syst.)	2	11-H, 12-H	

IR (CDCl_3) u.a.: 3015 m, 2945 vs, 2870 s, 1680 s (C=O), 1445 m, 1315 m, 1225 w, 1210 m, 1175 m, 1145 m, 1030 m, 1020 m, 790 cm^{-1}

MS (70 eV) : m/z % = 192 (0.5, M^+), 84 (35, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}$), 69 (30, C_5H_9^+), 68 (8, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$), 57 (43, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$), 56 (100, C_4H_8^+), 43 (40, C_3H_7^+), 41 (75, C_3H_4^+), 39 (22).

 $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 74

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.30-2.05	m	8	5-8-H ₂	
2.05-2.35	dm	2	2-H, 9-H	$d = 4.0$
2.35-2.70	m	2	4-H ₂	
4.80	d	1	10-H	$^3J_{10,9} = 4.0$
5.15	s	1	1-H	

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
6.25	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=6.0$ $^3J_{11,10} < 2.0$
6.43	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=6.0$ $^3J_{12,1} < 2.0$

IR (CDCl₃) u.a.: 3015 m, 2945 vs, 2870 s, 1680 s (C=O), 1445 m, 1360 m, 1325 m, 1295 m, 1150 m, 1035 m, 860 m, 800 w cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 192 (0.11, M⁺), 84 (39, M⁺-C₈H₁₂), 69 (30, C₅H₉⁺), 68 (5, C₄H₄O⁺), 57 (55, C₃H₅O⁺), 56 (100, C₄H₈⁺), 43 (36, C₃H₇⁺), 41 (56, C₃H₅⁺), 39 (16, C₃H₃⁺).

6.4.10 13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-11-en-3-on-tosylhydrazon (75) und 13-Oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-11-en-3-on-tosylhydrazon (76)

Man erhitzte 195 ml (1.02 mmol) Tosylhydrazid in 1.5 ml abs. Methanol kurz zum Sieden. In die klare, heiße Lösung gab man 200 mg (1.04 mmol) **73** bzw. 196 mg (1.02 mmol) **74** und sofort danach 16 µl Pyridin. Obwohl nach ca. 40 bzw. 25 min ein weißer Feststoff ausfiel, wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach 1-2 stündiger Lagerung im Tiefkühlfach wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum trockengezogen.

Ausb.: **75** 198 mg (52.7 % d.Th.)

Schmp.: 138 °C

Ausb.: **76** 246 mg (66.9 % d.Th.)

Schmp.: 139 °C

Darstellungsversuche der Hydrazone nur in Methanol oder salzaurem Methanol schlugen fehl. Umkristallisation aus heißem Methanol führte zur Zersetzung der Produkte.

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, DMSO-d_6) 76

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.25-2.25	m	11	9-H, 4-8-H ₂	
2.36	s	3	aromat. CH ₃	
2.70	t	1	2-H	$^3J_{2,1} \approx ^3J_{2,9} = 4$
4.49	s(m.Fk.)	1	10-H	
5.55	d	1	1-H	$^3J_{1,2} = 4$
6.02	dd	1	11-H	$^3J_{11,12} = 5$
	} ABXY			$^3J_{11,10} < 2$
6.55	dd	1	12-H	$^3J_{12,11} = 0.5$
				$^3J_{12,1} < 2$
7.38	d			
	}AA'BB'	4	4-aromat-H	
7.75	d			
10.18	s	1	N-H	

IR (CDCl_3) u.a.: 3260 w, 3160 vw, 2915 vs, 2845 m, 1695 s ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1440 s, 13356 s, 1315 m, 1305 m, 1275 m, 1235 w, 1210 m, 1185 s, 1160 vs, 1025 s, 985 m, 850 w, 805 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 360 (28, M^+), 292 (18, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 205 (58, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$), 187 (27), 157 (22), 137 (90, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2^+$), 107 (30), 95 (32, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2^+$), 93 (53), 91 (100, C_7H_7^+), 81 (42, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$), 79 (90, C_6H_7^+), 77 (35, C_6H_5^+), 68 (38, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$), 67 (47), 55 (27, C_4H_7^+), 41 (51, C_3H_5^+), 39 (43, C_3H_3^+).

Elementaranalyse : Ber.: C 63.31 H 6.71 N 7.77
 $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ Gef.: C 63.39 H 6.75 N 7.75

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, DMSO-d_6) 75

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
0.40-0.85	m	1	2-H, 9-H, 4-8-H ₂	
1.03-2.42 (enth.2.40)	m s)	14	aromat.-CH ₃	
4.90-5.07	m	2	1-H, 10-H	
6.28	dd }ABXY	1	11-H	$^3J_{11,12}=5$ $^3J_{11,10} < 2$
6.60	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5$ $^3J_{12,1} < 2$
7.38	d } AA'BB'	4	4-aromat-H	
7.72	d			
10.15	s	1	N-H	

IR (CDC13) u.a.: 3270 w, 3160 m, 3060 vw, 2920 vs, 2850 s, 1595 s (=C,C=N), 1440 s, 1335 s, 1315 s, 1305 m, 1285 m, 1210 m, 1185 s, 1160 vs, 1025 s, m 985 m, 805 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 360 (5, M^+), 292 (20, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 205 (28, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$), 179 (10), 157 (18), 137 (69, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2^+$), 120 (23), 108 (32), 95 (29, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2^+$), 94 (34, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$), 93 (48), 91 (100, C_7H_7^+), 79 (91, C_6H_7^+), 67 (45), 65 (42), 55 (18, C_4H_7^+), 41 (43, C_3H_5^+), 39 (43, C_3H_3^+).

Elementaranalyse : Ber.: C 63.31 H 6.71 N 7.77
 $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ Gef.: C 63.38 H 6.73 N 7.75

6.4.11 Versuche zur Darstellung der 13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene (58) und (59)⁹²⁾

In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus Dreihalskolben, Tropftrichter, Blasenähler, Gaseinleitungsrohr und Septum wurde durch Vorlage von 5 ml abs. Ether, 0.12 mol (0.71 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und 1 ml Methyllithium (0.7 mmol) Li-Piperidid im Tropftrichter generiert.

Die Base wurde langsam unter Stickstoff als Schutzgas in den Reaktionskolben getropft, der in 10 ml abs. Ether 128 mg (0.335 mmol) Tosylhydrazon 76 enthielt. Die nach kurzer Zeit tiefrot werdende Lösung wurde 4 h bei Raumtemp. und dann im geschlossenen Kolben über Nacht gerührt.

Anschließend wurde abfiltriert, mit 5 ml n-Pentan aufgenommen, die org. Phase mit 1 ml H₂O, 0.8 ml 1M KH₂PO₄-Lösung und 1 ml 2n NH₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde in der Kälte am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt.

Laut AGC (Säule C, 130°C) war das gesuchte Produkt 59 nur zu 19.5 % am Produktgemisch beteiligt, das neben einem Hauptprodukt von ca. 40 % bei kürzerer Retentionszeit aus ca. 10 weiteren Produkten bestand. Variation der Versuchsbedingungen ergab für beide Hydrazone lediglich GC-Ausbeuten von 14 bis max. 25 %.

Die Shapiro-Reaktion in der klassischen Variante^{71b)} ergab keinerlei gewünschtes Produkt.

6.4.12 Darstellungsversuch von 13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (58) aus tricyclischem Keton 74 vgl.⁹³⁾

Es wurden 2 ml abs. THF und 0.36 ml (0.52 mmol) Methyllithium in Ether auf -78 °C abgekühlt, mit 88 µl (0.52 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin versetzt und 15 min gerührt. Danach injizierte man 100 mg (0.52 mmol) Keton 74 in 1 ml THF. Nach weiteren 15 min gab man 75 µl (0.52 mmol) Chlordiethylphosphat und 500 µl TMEDA hinzu. Nach 30 min ließ man auf Raumtemp. erwärmen und rührte nochmals die gleiche Zeit. Nach Zugabe von 1 ml ges. NH₄Cl-Lösung wurde die Reaktionsmischung auf 10 ml H₂O gegossen und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel in der Kälte abrotiert. Den Rückstand (0.2 g) verdünnte man mit 1 ml THF und injizierte ihn bei -78 °C zu einer Lösung von 25 ml NH₃ (fl.) und 62 mg (8.9 mmol) Li. Nach 15 min wurden 80 µl t-Butanol

(0.97 mmol) zugegeben und 1 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung zeigte das AGC (Säule C, 130°C) keine Bildung des gewünschten tricyclischen Olefins **58**.

6.4.13 Bromierung der 13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene (**58**) und (**59**)

Es wurden 153 mg (1.05 mmol) des tricyclischen Olefingemisches **58/59** in 4 ml CCl_4 vorgelegt, mit 7 mg (0.028 mmol) Dibenzoylperoxid in n-Hexan und 186 mg (1.05 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und 5 h refluxiert. Nach Abkühlung filtrierte man das Succinimid ab, wusch mit 2 mal 2 ml 10 %iger NaHCO_3 -Lösg., 1 ml H_2O und trocknete die organische Phase über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wurde abgezogen.

Sowohl der schwarze Rückstand wie auch das abgezogene Lösungsmittel zeigte im AGC (Säule C, 130°C) kein Ausgangsmaterial und kein neues Produkt. Im 80 MHz ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Rückstandes fehlten die charakteristischen Brückenkopfprotonen 1-H bzw. 10-H der Furanaddukte (vergl. zB. ^1H -NMR von **58** bzw. **59**). Das Massenspektrum wies keinen M^+ -Peak auf.

6.4.14 Oxidation der 13-Oxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-diene (**58**) und (**59**) vgl.⁸⁹⁾

In einer gerührten Mischung von 200 mg (1.13 mmol) des tricyclischen Olefingemisches **58/59** und 110 mg (0.5 mmol) Chromhexacarbonyl in 10 ml trockenem CH_3CN gab man unter Stickstoff tropfenweise 410 μl 80 %iges t-Butylperoxid (3.28 mmol) und refluxierte anschließend 28 h. Nach Eisbadkühlung der Reaktionsmischung, Abtrennung des Chromhexacarbonyls durch Filtration wurde das Filtrat mit Ether verdünnt, mit 10 %iger wäßriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösg., H_2O und ges. NaCl -Lösg. gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer in der Kälte.

Das AGC der Lösung (Säule C, 130°C) zeigte außer Spuren des Ausgangsmaterials zu etwa 70 % die Bildung eines neuen Produktes bei zu kurzer Retentionszeit, um ein Enon-Strukturelement aufweisen zu können.

Das 80 MHz- ^1H -NMR dieses Rückstandes wies keinerlei olefinische Signale auf.

6.5 Synthese von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9cH)-tricyclo-[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (27) und 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (26)

6.5.1 5-Brom-cycloocta-1,3-dien (64)⁷⁹⁾

Eine Mischung von 83.0 g (0.767 mol) frisch dest. cis,cis-1,3-Cyclooctadien, 136.0 g (0.764 mol) N-Bromsuccinimid und 2.0 g (8.25 mmol) Benzoylperoxid in 400 ml CCl₄ wurde 4.5 h unter Stickstoff refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und das Succinimid durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde 2 mal mit 200 ml H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 15 cm Vigreuxkolonne mit Hilfe einer Minipumpe (bis 15 Torr) in zwei große, hintereinandergeschaltete, auf -78 °C gekühlte Kühlfallen abgezogen.

Der dunkelbraune Rückstand wurde kurzwegstilliert.

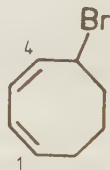
(Fön ca. 120 °C, 0.001 Torr) Lit.:^{79b)} 25-52 °C, (0.3 mm)

Ausb.: 53.8 g (37.4 % d.Th.) Lit.:^{79b)} 53 %

Reinheit: (66.5 % 64, tr= 13.6 min, Säule C, 60 °C; 5.2 % 65, tr= 7.7 min; 24.0 % COD, tr = 1.2 min).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Rohprodukt) 64

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung
1.13-1.82	m	2	7-H ₂
1.82-2.47	m	4	6-H ₂ , 8-H ₂
4.60-5.07	m	1	5-H
5.27-6.03	m	4	1-4-H



6.5.2 2,4-Cyclooctadien-1-ol (65)⁸⁰⁾

In einem 1 l Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührwerk versehen war, wurden 53.8 g (0.287 mol) des Rohbromids 64 und 62 ml H₂O vorgelegt. Die beiden Phasen wurden mit 280 ml Aceton homogeni-

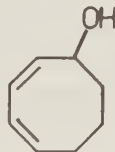
siert. Danach gab man 205 g (2.44 mol) NaHCO_3 in kleinen Portionen hinzu. Die Mischung wurde 1.5 h bei 50 °C gerührt, anschließend abgekühlt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck (35 °C, > 200 Torr, Badtemp. 50-60 °C) abdestilliert. Den Rückstand nahm man in ca. 100 ml Ether auf und trennte die Phasen. Die Etherphase wurde mit 5 ml H_2O gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer in der Kälte.

Ausb.: 31 g (84 % d.Th) Lit.⁸⁰⁾: 87 %

Reinheit: (70.2 % **65**, 0.8 % **64**, 22.6 % COD, Säule C, 60°C).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 ; (89.5 % **65**, Säule D, 50 °C)

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung
1.00-2.57	m	6	6-8- H_2
3.57-3.97	m	1	5-OH
4.00-4.57	m	1	5-H
5.23-6.00	m	4	1-4-H



IR (CCl_4) u.a.: 3630 s(OH,frei), 3460 s(OH,ass.), 3030 vs (=CH), 2950 vs, 2970 vs, 1700 m, 1670 m, 1645 m, 1620 m, 1450 vs, 1430 s, 1350 m, 1325 m, 1260 m, 1160 s, 1035 vs (C-O), 995 m, 975 m, 900 m, 685 vs, 670 vs cm^{-1} .

6.5.3 2,4-Cyclooctadienon (**66**)⁷⁹⁾⁸¹⁾

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit KPG-Rührwerk, Innenthermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 31.0 g (0.242 mol) des Rohalkohols **65** vorgelegt und mit 260 ml Aceton versetzt. Bei 0-8 °C (Eisbad) Innentemperatur wurden 90 ml (0.24 mol) Jones Reagenz (26.72 g CrO_3 , 23 ml konz. H_2SO_4 in 100 ml H_2O) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich dabei von türkis

nach orange (Reagenzüberschuß). Es wurde 15 min ohne Eisbadkühlung nachgerührt, wobei die Temp. bis auf 34 °C anstieg. Unter erneuter Kühlung wurden 17 ml Isopropanol bis zum Verschwinden der orangenen Farbe zugegeben. Das Aceton wurde weitgehend unter reduziertem Druck (ca. 200 Torr, Badtemp. max. 70 °C) abdestilliert. Den Rückstand rührte man mit 250 ml Eiswasser und extrahierte 4 mal mit je 100 ml Ether. Die organische Phase wurde 3 mal mit 20 ml 10 %iger NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Ether wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert.

Diesen destillierte man mit Hilfe einer Mikrospaltröhrkolonne im Vakuum mit Vakuumkonstanthalter (Fischer MMS 255; VKH 101).

Die einzelnen Fraktionen wurden AGC (Säule C, 60 °C) kontrolliert. Es wurden insgesamt 8 Fraktionen abdestilliert, deren Reinheit zwischen 97.8 und 91.2 % lag. Die jeweilige Hauptverunreinigung war der Alkohol 65.

Sdp.: 45.3-40 °C/1.2 Torr

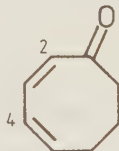
Lit.⁸⁰⁾: 45.5-48.5 °C/0.12 mm

Ausb.: 9.75 g (33.0 % d.Th. bez. auf 65

Lit.⁹⁶⁾: 39.6 %

10.4 % d.Th. bez. auf COD)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) 66



δ[ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.80-2.40	m	4	6-H ₂ , 7-H ₂	
2.61	t	2	8-H ₂	³ J _{8,7} =6
5.90	d	1	2-H	³ J _{2,3} =13
6.12-6.58	m	3	3-5-H	

IR (Film) u.a.: 3300 w (26 C=O), 3025 s (=CH), 2940 vs, 2860 s, 1655 vs (C=O), 1625 s (C=C), 1595 s (C=C), 1450 s, 1425 m, 1390 m, 1345 m, 1335 m, 1310 m, 1270 m, 1250 s, 1210 s, 1165 m, 1130 s, 1065 w, 1050 w, 995 w, 900 m, 865 m, 845 s, 805 s, 780 s, 690 s, 655 s cm⁻¹.

6.5.4 13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-7,11-dien-3-on (67) und 13-Oxa-(1rH,2tH,9cH)tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-7,11-dien-3-on (68)^{79c)20)}

In einer Pyrex-Belichtungsapparatur, die mit umgewälztem Eiswasser gekühlt wurde, legte man 300 ml frisch dest. Furan vor und entgaste ca. 1 h mit einem trockenen Stickstoffstrom. Danach gab man 1.31 g (10.7 mmol) des Cyclooctadiens **66** hinzu und belichtete 150 min mit der Hochdrucklampe TQ 150 (Fa. Hanau). Während der Photoreaktion lief ein leichter Stickstoffstrom und die gesamte Apparatur war in einem mit Eiswasser gekühlten Dewar aufgehängt. Die Innentemp. der Lösung betrug 2 - 8 °C. Der Umsatz des Ketons **66** zu den Furanaddukten **67** und **68** wurde durch AGC (Säule C, 110 °C) verfolgt. Nach 110 min wurde die Photolyse abgebrochen, da ein fast 98 %iger Umsatz erreicht war (**66** :1.4 % , tr= 1.43 min; **68** 55.4 % , tr= 17.8 min; **67** 43.2 % , tr= 50.5 min ; Isomerenverhältnis **68/67** = 56/44). Das Furan wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand anschließend kurzwegdestilliert (0.08 Torr, Badtemp. 110-130 °C). Die erhaltenen 1000 mg wurden durch HPLC (2.5 x 30 cm Säule, Kieselgel SE60, n-Hexan/ Ether = 60/40, 6 ml/min, tr(**68**)= 17.5 min, tr(**67**)= 32.5 min) getrennt. Das Lösungsmittelgemisch entfernte man am Rotationsverdampfer. Man erhielt 500 mg **68** und 292 mg **67** jeweils als weißen Feststoff.

Ausb.**68** : (21.6 % d.Th.)

Schmp.: 74 °C

Reinheit: 99.9 % (Säule C, 110 °C)

Ausb.**67**: (12.6 % d.Th.)

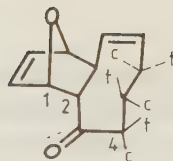
Schmp.: 107 °C

Reinheit: 99.9 % (Säule C, 130 °C, tr(**67**)= 19.3 min).

Insgesamt ergab sich eine Ausbeute von 34.2 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)
(s. Abb. 15, S. 40)

68



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
1.58	m	1	5c*-H		
1.97	m	1	5t*-H		
2.10	m	1	6'-H		
2.35-2.52	m	3	9endo-H		2)
			4c-H, 6-H		
2.63	ddd	1	4t-H	$^2J_{4c,4t}=17.6$ $^3J_{4c,5z}=8.1$ $^3J_{4c,5c}\approx 2.0-2.2$	
3.05	dd	1	2exo-H	$^3J_{2,9}=5.2$ $^3J_{2,1}=4.3$	
4.74	s m.Fk.	1	10-H	(Fk 1-1.5)	
5.00	d m.Fk.	1	1-H	$^3J_{1,2}=4.3$ (Fk 1-1.5)	1)
5.85-5.99	m	2	7-H, 8-H		
6.33	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=5.9$ $^3J_{11,10}=1.8$	3)
6.52	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5.9$ $^3J_{12,1}=1.6-1.8$	3)

'= Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe

*= Zuordnung austauschbar

1) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: d bei 5.0 ppm (1-H) hat im aliphat. Bereich nur Kreuzsign. mit dd bei 3.05 ppm (2exo-H), s bei 4.74 ppm (10-H) hat kein Kreuzsignal.

2) $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C-NMR}$: Sign. bei 3.05 ppm (2exo-H) führt zu C-2, die einzige andere C-H Gruppe in diesem Bereich ist C-9, die zu m (2.35-2.52, 3H) weist, in dem 9endo-H liegt.

3) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: dd bei 6.33 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H; dd bei 6.52 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung*
22.71	CH_2	C-5
28.53	CH_2	C-6
41.55	CH	C-9
46.40	CH_2	C-4
62.47	CH	C-2
79.12	CH	C-1
83.28	CH	C-10
132.22	CH	C-8
134.90	CH	C-7, C-11
135.83	CH	C-12
212.79	C	C-3

* $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelation

IR (CDCl_3) u.a.: 3045 m, 2960 s, 2880 w, 1690 vs ($\text{C}=\text{O}$), 1580 w ($\text{C}=\text{C}$), 1570 w, 1445 m, 1410 w, 1350 m, 1305 m, 1190 m, 1145 w, 1100 w, 1065 w, 1015 m, 865 s, 830 w, 810 w, 800 m, 700 m cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 190 (5, M^+), 172 (7, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 162 (3, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 134 (7, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 122 (8, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 107 (46, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$), 95 (8, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+$), 94 (76, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$), 91 (26, C_7H_7^+), 81 (66, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$), 80 (50), 79 (46, C_6H_7^+), 68 (100, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 66 (50), 41 (22, C_3H_5^+), 39 (48, C_3H_3^+).

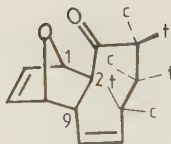
Elementaranalyse :

Ber.: C 75.76 H 7.42

 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.24)

Gef.: C 75.81 H 7.45

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 67
(s. Abb.14, S.40)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.59	m	1	5c-H		
1.95	m	1	5t-H		
2.13	quin m.Fk.	1	6t-H	"quin" $\approx$ 7-8	
2.32	quin m.Fk.	1	6c-H	"quin" $\approx$ 7-9	
2.48	d	1	2endo-H	$^3J_{1,9}=5.5$	2)
2.63	m	4	4-H ₂		
2.95	q m.Fk.	1	9exo-H	q:J $\approx$ 6 Fk. $\approx$ 3.5	
4.91	d m.Fk.	1	10-H	$^3J_{10,9}=4.3-4.5$ Fk. (6 $\frac{1}{2}$) $\approx$ 3.5	1)
5.13	s(br)	1	1-H	b($\frac{1}{2}$)=3.5	
5.32	ddd	1	8-H	$^3J_{8,7}=10.5$ $^3J_{8,9}=6.3$ $^3J_{8,6t}=-2.0$	
5.83	dtd	1	7-H	$^3J_{7,8}=10.5$ $^3J_{7,6}\approx^3J_{7,6t}=7-7.5$ $^4J_{7,9}=-2.0$	
6.43	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=5.8$ $^3J_{11,10}=1.6$	3)
6.50	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5.8$ $^3J_{12,1}=1.8$	3)

1) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: d bei 4.91 ppm (10-H) hat starkes Kreuzsign. mit q bei 2.95 ppm (9exo-H). s bei 5.13 ppm (1-H) hat kein Kreuzsign. mit d bei 2.48 ppm (2endo-H).

2) $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C-NMR}$: Sign. bei 2.95 ppm (9exo-H) weist zu C-9; die verbleibende CH-Gruppe in diesem Bereich entspricht C-2, die zu d bei 2.48 ppm führt, das somit 2endo-H zugeordnet wird.

3) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.43 ppm (11-H) hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H. dd bei 6.50 ppm (12-H) hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H.

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz, $CDCl_3$)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung**
22.63	CH_2	5-C
27.82	CH_2	C-6
42.22	CH	C-9
45.82	CH_2	C-4
60.42	CH	C-2
79.05	CH	C-1
79.73	CH	C-10
130.55	CH	C-8
133.95	CH	C-12*
134.22	CH	C-11*
137.65	CH	C-7
211.68	C	C-3

* Zuordnung unsicher , ** $2D-^1H, ^{13}C$ -Korrelation

IR ($CDCl_3$) u.a.: 3040 m, 2960 s, 2910 m, 2870 m, 1690 vs (C=O), 1460 m, 1350 m, 1325 m, 1270 m, 1165 w, 1100 w, 1030 m, 1000 w, 805 m, 690 m cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 190 (4, M^+), 172 (2, M^+-H_2O), 162 (3, M^+-CO), 134 (6, $M^+-C_4H_8$), 122 (8, $M^+-C_4H_4O$), 107 (45, $C_7H_7O^+$), 95 (8, $C_6H_7O^+$), 94 (86, $C_6H_6O^+$), 91 (36, $C_7H_7^+$), 81 (66, $C_5H_5O^+$), 80 (56), 79 (58, $C_6H_7^+$), 68 (100, C_4H_4O), 66 (54), 41 (24, $C_3H_5^+$), 39 (48, $C_3H_3^+$).

Elementaranalyse :	Ber.:	C	75.76	H	7.42
$C_{12}H_{14}O_2$ (190.24)	Gef.:	C	75.85	H	7.46

6.5.5 Natrium-2-methyl-2-butanolat (69)⁸²⁾

Es wurden 71.0 g (0.81 mol) über CaO getrockneter t-Amylalkohol in 300 ml abs. Benzol vorgelegt, mit 17.0 g (0.74 mol) Natrium versetzt und ca. 20 h unter Stickstoff als Schutzgas refluxiert. Im warmen Zustand der Lösung wurden aliquote Teile von 5 ml entnommen, hydrolysiert, mit Phenolphthalein versetzt und mit 0.1 N H₂SO₄ titriert. Die Base war ca. 0.9 molar. Nach Gebrauch wurde die Base kühl gelagert.

6.5.6 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]-trideca-3,11-dien (26)⁸³⁾

In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus 25 ml Dreihalskolben, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Septum, wurden 868 mg (2.43 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 10 ml abs. Benzol vorgelegt. Das als Base zu verwendende Na-tert-Amylat (69) in Benzol wurde unter Stickstoff als Schutzgas zum Sieden erhitzt und erneut titriert. Es wurden 1.4 ml dieser 1.37 molaren Lösung (1.92 mmol) in zusätzlichen 1.5 ml Benzol zur Reaktionsmischung injiziert und 3.5 h bei Raumtemp. unter Schutzgas gerührt. Durch vorsichtige Zugabe von 10 µl konz. Essigsäure wurde der pH-Wert der Lösung auf ca. 8 eingestellt. Anschließend gab man 150 mg (0.79 mmol) Keton 68 in 2 ml abs. Benzol innerhalb von 15 min zur Reaktionsmischung und refluxierte diese 48 h. Nach Abkühlung verdünnte man die Originallösung durch Zugabe von 10 ml n-Pentan durch den Rückflußkühler, filtrierte ab und nach Auswaschen des Reaktionskolbens mit wenig n-Pentan und Filtration wurde die organische Phase über Nacht im Tiefkühlfach (-30 °C) gelagert. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wurde von der klaren Lösung abgetrennt. Man wusch mit 2 ml H₂O, trennte die Phasen und trocknete über Na₂SO₄.

Das AGC (Säule C, °C) der Lösung zeigte neben Lösungsmittel 98.6 % des Olefins 26 (tr(26)= 301 s); der Umsatz des Ketons 68 war quantitativ. Das Lösungsmittelgemisch wurde langsam über eine 10 cm Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Versuch der Reinigung mittels PGC auf einer OV 101 bzw. Carbowax-Phase hatte starke Zersetzung zur Folge. Deswegen wurde das Rohprodukt durch HPLC (2.5 x 35 cm,

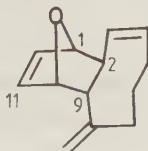
Kieselgel 5 μ , n-Hexan/Ether=9/1, 6 ml/min, tr(26)= 17 min) gereinigt. Anschließend wurde der größte Teil des Lösungsmittels über eine 10 cm Vigreuxkolonne abdestilliert; restliches Lösungsmittel wurde im Vakuum (50 Torr/25 °C) in eine auf -78 °C temperierte, kleine Kurzwegdestillationsapparatur abgezogen.

Ausb.: 51 mg (34.4 % d.Th.)

Reinheit: 99.5 % (Säule C, 130 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 26

(s. Abb.16, S.42)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. Zuordng. zahl	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.45-1.58	m	1	6'-H	4)
1,75-1.86	m	1	6-H	4)
2.08-2.25	m	2	5-H ₂	5)
2.25-2.46	m	3	2endo-H, 7-H ₂	2)3)5)
2.59	m"t"	1	9exo-H	1)
4.45	s(m.Fk.)	1	13-H*	
4.68	s(m.Fk.)	1	1-H	
4.72	s(m.Fk.)	1	14-H*	
5.05	d	1	10-H	$^3J_{10,9}=4.0$ 1)
5.67	dddd	1	4-H	$^3J_{4,3}=10.8$ $^3J_{4,5}=7.4$ $^3J_{4,5}=5.5$ $^4J_{4,2}=1.8$
5.75	ddd	1	3-H	$^3J_{3,4}=10.8$ $^3J_{3,2}=7.0$ $^4J_{3,5}=2.0$
6.36	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=6.0$ 6) $^3J_{11,10}=1.5$
6.45	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=6.0$ 6) $^3J_{12,1}=1.8$

'=Hochfeldproton einer CH₂-Gruppe

* Zuordnung austauschbar

1) $2D-^1H, ^1H-NMR$: d ($^3J=4.0$ Hz) bei 5.05 ppm (10-H) koppelt mit Signal bei 2.59 ppm; 3- bzw. 4-H (5.75 bzw. 5.67 ppm) haben kein Kreuzsign. mit 2.59 ppm, 13- bzw. 14-H (4.45 bzw. 4.72 ppm) Kreuzsignal. Damit ist 9-H als exo-ständig zugeordnet.

2) $2D-^1H, ^1H-NMR$: 9-H (2.59 ppm) hat im aliph. Bereich nur noch Kreuzsign. zu m (2.25-2.46 ppm, 3H); damit ist 2-H zugeordnet.

3) $2D-^1H, ^{13}C-NMR$: 9-H (siehe 1) führt zu C-9 und damit zu der einzig anderen C-H Gruppe (C-2) in diesem Bereich, wodurch 2-H in m (2.25-2.46 ppm, 3H) lokalisiert werden kann.

4) $2D-^1H, ^1H-NMR$: die Protonen der CH_2 -Gruppen (2.25-2.46 ppm, 3H) und (2.08-2.25 ppm, 2H) resonieren bei rel. tiefem Feld und koppeln nicht miteinander, wodurch sich die Zuordnung der Multipletts (1.45-1.58 ppm, 1H) bzw. (1.75-1.86 ppm, 1H) zu 6'-H bzw. 6-H ergibt.

5) $2D-^1H, ^1H-NMR$: die exo-Methylenprotonen haben Kreuzsign. mit m (2.25-2.46 ppm, 3H) und nicht mit n (2.08-2.25 ppm, 2H) ; daraus folgt die Zuordnung von 7- H_2 zum ersten m und 5- H_2 zum zweiten.

6) $2D-^1H, ^1H-NMR$: dd bei 6.36 ppm hat Kreuzsign. mit 12-H und 10-H; dd bei 6.45 ppm hat Kreuzsign. mit 11-H und 1-H.

$^{13}C-NMR$ (100.6 MHz, $CDCl_3$)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung *)
26.79	CH ₂	C-6
29.41	CH ₂	C-5
39.86	CH ₂	C-7
42.04	CH	C-2
54.87	CH	C-9
80.53	CH	C-10
83.40	CH	C-1

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung *)
109.01	CH ₂	C-13
129.75	CH	C-4
133.77	CH	C-11
134.55	CH	C-3
136.71	CH	C-12
150.34	C	C-8

*) $2D^{-1}H, {}^{13}C$ -Korrelation

IR (CCl₄) u.a.: 3160 vw, 3100 m, 3010 vs, 2850 vs, 2870 s, 1640 s, 1630 s (C=C), 1450 s, 1340 m, 1325 m, 1315 m, 1260 m, 1190 m, 1170 m, 1110 m, 1040 m, 985 m, 945 s, 935 s, 905 vs, 890 vs, 865 vs, 865 s, 705 vs, 675 m cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 188 (0.1, M⁺), 170 (0.4, M⁺-H₂O), 120 (23, M⁺-C₄H₄O), 105 (18), 92 (66, C₇H₈⁺), 91 (53, C₇H₈⁺), 84 (61), 79 (16, C₆H₇⁺), 69 (26, C₅H₉⁺), 56 (100, C₄H₈⁺), 55 (38, C₄H₇⁺), 43 (40, C₃H₇⁺), 41 (81, C₃H₅⁺), 38 (42).

Elementaranalyse :	Ber.:	C 82.94	H 8.57
C ₁₃ H ₁₆ O (188.27)	Gef.:	C 82.86	(H 9.24)

6.5.7 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tri-deca-3,11-dien (27) vgl.⁸³⁾

In einer ausgeheizten Apparatur, analog der in Kap. 6.5.6, wurden 1.17 g (3.29 mmol) Methylentriphenylphosphoniumbromid in 17 ml abs. Benzol unter Stickstoff als Schutzgas vorgelegt. Die erneut titrierte Base, Na-tert.-Amylat (69), war 1.35 molar. Es wurden insgesamt 2.4 ml (3.24 mmol) der Base in zusätzlichen 2 ml abs. Benzol zur Lösung injiziert und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die stark gelbe Lösung wurde durch portionsweise Zugabe von insgesamt 70 µl konz. Essigsäure auf einen pH-Wert von ca. 8 eingestellt.

Anschließend gab man 200 mg Keton 67 (1.05 mmol) gelöst in 2 ml abs. Benzol zur Reaktionsmischung und refluxierte diese 63.75 h. Nach Abkühlung verdünnte man die Originallösung durch Zugabe von 20 ml n-Pentan durch den Rückflußkühler, filtrierte ab und wusch den Filter nochmals mit 10 ml n-Pentan nach. Das Filtrat war leicht gelblich; über Nacht im Tiefkühlfach (-30 °C) fiel kein Triphenylphosphinoxid aus. Erst nach Waschen mit 3 ml H₂O, Phasentrennung, Trocknen über Na₂SO₄ und Zugabe weiteren n-Pentans fielen in der Kälte Triphenylphosphinoxidkristalle aus, die abgetrennt wurden. Das AGC (Säule C, 130 °C) zeigt neben Lösungsmittel 96.8 % des Olefins 27; der Umsatz war vollständig. Mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (Fa. Fischer MMS 255) destillierte man sowohl n-Pentan wie auch Benzol ab. Der gelbe Rückstand wurde durch HPLC (2.5 x 30 cm, Kieselgel 5 µ, n-Hexan/Ether=9/1, 6 ml/min, tr (27)=17 min) gereinigt. Das Laufmittel wurde weitgehend bei Raumtemp. verdampft und restliches Laufmittel zog man im Vakuum (ca, 50 Torr, 25-30 °C) in eine kleine, auf -78 °C temperierte Kurzwegdes-tillationsapparatur.

Ausb.: 82 mg (41 % d.Th.)

Reinheit : > 99.9 % (Säule C, 130 °C)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 27
(s. Abb. 17, S. 42)



δ[ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
1.68-1.83	m	2	6-H ₂		5)
1.85	d	1	9endo-H	³ J _{9,2} =5.2	1)
2.04-2.19	m	2	5'-H, 7'-H		4)
2.29-2.37	m	1	5-H		4)
2.53-2.62	ddd	1	7-H	² J _{7,7} =14.5 ³ J _{7,6} =8.5 ³ J _{7,6} =3.5	
2.86	m	1	2exo-H		1)
4.80	m	1	14-H*		

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
4.95	m	3	1-H, 10-H, 13-H*		
5.24	ddt	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.0$ $^3J_{3,2}=5.8$ $^4J_{3,5}=1.6$	2)
5.60	dddd	1	4-H	$^3J_{4,3}=11.0$ $^3J_{4,5}=6.8$ $^3J_{4,5}=5.3$ $^4J_{4,2}=2.0$	2)
6.38	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=6.0$ $^3J_{12,1}=1.8$	3)
6.55	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=6.0$ $^3J_{11,10}=1.8$	3)

'= Hochfeldproton einer CH_2 -Gruppe * Zuordnung austauschbar

1) $^1\text{H-NMR}$: den zwei Protonen (d, 1.85 ppm; m, 2.86 ppm), die im $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C-NMR}$ mit jeweils einer CH-Gruppe (DEPT) korrelieren und im $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$ miteinander koppeln, muß aufgrund der stark unterschiedlichen Verschiebung 9-H und 2-H zugeordnet werden.

2) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: 2-H (2.86 ppm) hat starkes Kreuzsign. mit ddt (9.24 ppm) = 3-H.

3) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: da 1-H, 10-H 13- bzw. 14-H als ein m resonieren, konnte die Zuordnung von 11- bzw. 12-H nicht individuell erfolgen, deswegen erfolgte sie analog zu 59.

4) $2\text{D-}^1\text{H}, ^1\text{H-NMR}$: 4-H (5.60 ppm) hat außer zu 3-H nur Kreuzsign. zu m (2.29-2.37 ppm, 1H); hier sollte es sich um 5-H handeln.

5) $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C-NMR}$: 2 Wasserstoffe bei höchstem Feld korrelieren mit CH_2 -Gruppe bei höchstem Feld, dies erlaubt Zuordnung zu 6- H_2 bzw. C-6.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung***
25.95	CH_2	C-6
28.73	CH_2	C-5
39.94	CH_2	C-7
46.67	CH	C-2
53.43	CH	C-9
80.67	CH	C-10*
82.47	CH	C-1*
107.79	CH_2	C-13
129.25	CH	C-3
131.80	CH	C-4
133.80	CH	C-12**
138.62	CH	C-11**
152.15	C	C-8

*, ** Zuordnung austauschbar, *** $2\text{D-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelation

IR (CDCl_3) u.a.: 3160 vw, 3100 m, 3025 s, 2950 vs, 2890 s, 2875 s, 1640 s ($=\text{CH}_2$), 1570 w ($\text{C}=\text{C}$), 1450 s, 1330 s, 1310 m, 1270 m, 1260 m, 1190 m, 1105 m, 1040 s, 1010 m, 985 m, 860 m, 820 m, 815 m, 800 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % =: 188 (3, M^+), 120 (57, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 105 (36, C_8H_9^+), 92 (100, C_7H_8^+), 91 (82, C_7H_7^+), 81 (9, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$), 79 (23, C_6H_7^+), 77 (20, C_6H_5^+), 65 (81), 51 (4), 43 (5, C_3H_5^+), 39 (4, C_3H_3^+).

Elementaranalyse :	Ber.:	C	82.94	H	8.57
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.27)	Gef.:	C	82.94	H	8.58

6.6 Synthese von Referenzverbindungen

6.6.1 5-Methylencycloocta-1,3-dien (23) vgl.⁸⁴⁾

In einer ausgeheizten Apparatur wurden 8.3 g (23.2 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 80 ml abs. Ether unter Stickstoff als Schutzgas vorgelegt. Dazu wurden langsam 11.5 ml einer 1.6 molaren (18.4 mmol) n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan injiziert. Man rührte die gelbe Lösung bei Raumtemp. über Nacht. Anschließend gab man 440 mg (3.57 mmol) Keton **66** in Ether hinzu und refluxierte 6 h. Nach Abfüllen der Reaktionsmischung wurden die Feststoffe abgenutscht, diese mit Ether nachgewaschen und die organische Phase 2 mal mit je 15 ml H₂O gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Man destillierte den Ether bei Normaldruck über eine 10 cm Vigreuxkolonne ab und reinigte den Rückstand durch zweimalige PGC.

1) Säule 4, 100 °C, 105 ml N ₂ /min	tr(23)= 5.5 min
	tr(COD)= 3.5 min
	tr(66)= 10.5 min
2) Säule 5, 110 °C, 150 ml He/min	tr(23)= 7 min
	tr(COD)= 3.5 min

Ausb.: 15 mg (3.5 % d.Th.)

Reinheit: 99.5 % (Säule A, 110 °C, tr(23)= 26.5 min).

Um die Identität der Verbindung **23** mit 5-Methylencycloocta-1.3-dien zu beweisen, wurde eine Mischung aus letzterem, das aus der Pyrolyse von 2-Methylenbicyclo[4.2.0]-oct-7-en (**20**) abgetrennt worden war, und **23** hergestellt und auf zwei langen, analytischen Gaschromatographiesäulen unterschiedlicher Polarität (Säule A, 110 °C; Säule E, 80 °C) überprüft. Es zeigte sich jeweils nur ein scharfer Peak.

Das 80 MHz ¹H-NMR von **23** entspricht dem von 5-Methylencycloocta-1,3-dien aus der Pyrolyse von 2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en.


 $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 23

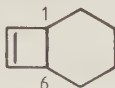
δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung
1.46-1.83	m	2	7- H_2
2.15-2.65	m	4	6- H_2 , 8- H_2
4.92	s	1	9E od. Z-H
5.00	s m.Fk.	1	9Z od. E-H
5.36-6.19	m	4	1-4-H

6.6.2 Synthese von Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12)¹⁷⁾⁸⁵⁾

In einer 4 l fassenden Photolyseapparatur aus Pyrex-Glas wurden 150 g (1.36 mol) cis,cis-1,3-Cyclooctadien (COD) (Fa.Hüls) und 15 g (0.13 mol) Acetophenon als Sensibilisator in 2.6 l n-Heptan vorgelegt und ca. 1 h durch Einleiten eines Stickstoffstromes entgast. Die gesamte Apparatur stellte man in ein mit Öl gefülltes 5l Gefäß, um die Photolyselösung während der Belichtung erhitzen zu können. Anschließend belichtete man die Lösung insgesamt 26 h mit einem 900 Watt Hochdruckbrenner (Q 1200, Fa.Hanau) bei einer Photolyseinnentemp. von ca. 80 °C. Die Photolyse wurde bei ca. 10 %iger Bildung von 12 (AGC : Säule A, 80 °C; $\text{tr}(12) = 29.2$ min, 11.2 %; $\text{tr}(\text{COD}) = 36.5$ min, 83.9 %) abgebrochen, da die gesamte Apparatur der thermischen Belastung nur unzureichend gewachsen war. Nachdem man die trübe Photolyselösung über neutrales Al_2O_3 chromatographiert hatte, wurde n-Heptan über eine 30 cm lange Füllkörperlösung (Braunschweiger Wendeln) mit Kolonnenkopf bei Normaldruck abdestilliert. Der erhaltene, klare Rückstand wurde kurzwegdestilliert (0.001 Torr, 100-120 °C). Restliches Lösungsmittel (Sdp. 100 °C) und Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12) (Sdp. 135 °C) wurden von COD (Sdp. 143 °C) mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (Fa. Fischer) bei Normaldruck abdestilliert. Die erhaltenen 3 Fraktionen wurden AGC (Bed. s.o.) kontrolliert. Neben dem Vorlauf (Sdp. bis 132 °C, 89.0 % 12, 0.70 g) und Nachlauf (Sdp. 134-138 °C, 81.6 % 12, 0.58 g) erhielt man als Hauptfraktion (Sdp. 132-134 °C) 2.11 g

12 in einer Reinheit von 98.3 %. Unumgesetztes COD wurde abdestilliert. Da die Umsetzung vorzeitig (s.o.) abgebrochen wurde, ergab sich nur eine Gesamtausbeute an 12 von 3.17 g (2.1 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3) 12



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung
1.12-1.90	m	8	2-5- H_2
2.70-2.96	m	2	1-H, 6-H
6.11	s	2	7-H, 8-H

IR (CDCl_3) u.a.: 3125 w, 3050 s, 2930 vs, 2875 vs, 1565 w ($\text{C}=\text{C}$), 1455 m, 1365 m, 1330 w, 1320 m, 1295 m, 1270 m, 1205 w, 1145 w, 1065 m cm^{-1} .

6.6.3 Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2-on (71)⁸⁸⁾

In einer 4 l fassenden Photolyseapparatur aus Pyrex-Glas mit Außenkühlmantel wurde 2.5 l getrocknetes Aceton, 58.22 g (0.61 mol) Cyclohex-2-enon⁸⁷⁾ und 4 ml n-Dekan als Standard vorgelegt und ca. 1 h durch einen Stickstoffstrom entgast. Der Kühlmantel war mit einem Kryostaten verbunden und wurde durch umgewälztes Methanol auf -70°C gekühlt. In die kalte Photolyselösung wurde in schnellem Strom (Blasenzähler) Acetylen eingeleitet, so daß nur eine geringe Menge die Anlage verließ (Blasenzähler). Belichtet wurde mit einem 900 Watt Hochdruckbrenner der Fa. Hanau. Der Verlauf der Photolyse wurde mit AGC (Säule A, 110°C) kontrolliert. Nach insgesamt 214 h Belichtungszeit (2×10 l Acetylen-Bombe) wurde die Photolyse abgebrochen, da, obwohl das bicyclische Keton bez. auf den Standard langsam zunahm, das Verhältnis der Summe beider Ketone zum Standard um 88 % abgenommen hatte.

Nach vorsichtigem Aufwärmen der Photolyselösung entfernte man das Aceton destillativ und fraktionierte den Rückstand im Vakuum.

Neben dem Vorlauf (Aceton, n-Dekan, Cyclohexanon) erhielt man 1.79 g bicyclisches Keton und 37.45 g (0.39 mol; 64 % d.Th.) Cyclohexanon-Dimere in der nachfolgenden Kurzwegdestillation als stark gelbes Öl.

Sdp.: 82-86 °C/18 Torr

Lit.²⁵⁾: 78-80 °C/20 Torr

Ausb.: 1.79 g (1.5 % d.Th.) an 71

Reinheit : 80.3 % (Säule A, 110 °C).

Das ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) des hochsiedenden Rückstands zeigte keine olefinischen Signale und im Bereich von 1.40 -3.20 ppm zwei Multipletts im Integrationsverhältnis 1:1.

Das IR-Spektrum (Film) wies neben der Carbonylschwingung bei 1685 cm⁻¹ keine olefinische CH-Schwingung oberhalb 3000 cm⁻¹ auf, bei 3350 - 3550 (br) eventuell OH-Bande.

6.7 Präparative Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20)

Es wurden 1.26 ml bicyclisches Olefin 20 bei 395 °C (0.001 Torr) in 10 µl-Schritten im Strömungssystem thermolysiert und die Produkte bei -196 °C kondensiert. Jeweils nach 100 µl wurde die Falle geleert, indem man das Thermolysat in der gleichen Menge n-Heptan aufnahm. Das AGC (Säule A, 110 °C) des Pyrolysats zeigte folgende Zusammensetzung:

32	tr = 19.9 min , 11.5 %
22	tr = 20.9 min , 24.2 %
20	tr = 22.3 min , 9.2 %
33	tr = 22.9 min , 19.2 %
34	tr = 25.0 min , 4.5 %
23	tr = 28.0 min , 28.0 %

96.6 %

Die Produkte wurden PGC (Säule 8, 110 °C) aufgetrennt. Da die Peaks der Substanzen 32, 22, 20 und 33 nicht grundliniengetreunt waren, wurden 32 und 22 sowie 20 und 33 zusammen aufgefangen. Insgesamt wurden 176 µl 32 und 22, 132 µl 20 und 33 sowie 8 µl 34

und 23 erhalten. Die abgetrennten 471 μ l entsprachen ca, 37 % Ausbeute nach PGC bez. auf eingesetztes Ausgangsmaterial.

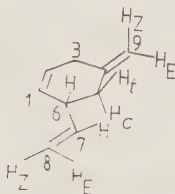
Auf Säule 7 (90 °C) trennte man 32 (tr(32)= 24 min) und 22 (tr(22)= 18 min) voneinander; auf Säule 9 (80 °C) 20 (tr(20)= 39.5 min) und 33 (tr(33)= 41.5 min).

Die isolierten Pyrolyseprodukte hatten folgende Reinheiten (Säule A, 80 °C) :

Substanz	tr [min]	Reinheit [%]
32	20.7	98.7
22	21.9	99.5
20	43.5	98.0
33	45.0	98.7
34	51.3	87.6
23	57.7	99.4

4-Methylen-6-vinylcyclohexen (32)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) 32
(s. Abb.19, S.48)



δ [ppm]	Sign.-form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst (Hz)
2.10	dd	1	5c-H	$^2J_{5c,5t}=-12.5$ $^3J_{5c,6}=6.9$
	}AB von ABX			
2.44	dd	1	5t-H	$^3J_{5t,6}=5.8$ $^2J_{5t,5c}=-12.5$
2.73	s m.Fk.	3	3-H ₂	
2.84-3.00	s (br)	1	6-H	
4.73	s m.Fk.	1	9E-H o. 9Z-H	

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst (Hz)
4.77	s m.Fk.	1	9E-H o.9Z-H	
4.97	d(dd)		8E-H	$^3J_{8E,7}=10.0$ $^2J_{8E,8Z}=\pm 1.7$ $^4J_{8E,6}=-0.9$
		} 2		
5.00	d(t)		8Z-H	$^3J_{8Z,7}=17.1$ $^2J_{8Z,8E}\approx$ $^4J_{8Z,6}\approx -1.6$
5.58	d(dt)		1-H	$^3J_{1,2}=10.0$ $^3J_{1,6}=2.9$ $^4J_{1,3}=-1.7$
	} AB v. ABX _n			
5.67	d(dt)	3	2-H	$^3J_{2,1}=10.0$ $^3J_{2,3}=2.9$ $^4J_{2,6}=-1.7$
5.75	ddd		7-H	$^3J_{7,8Z}=17.2$ $^3J_{7,8E}=10.0$ $^3J_{7,6}=7.2$

IR (CDCl₃) u.a.: 3090 m (=CH₂), 3040 m (=CH-), 2990 m, 2950 m, 2910 m, 2870 m, 1660 m (C=CH₂), 1645 (-CH=CH₂), 1445 m, 1425 m, 995 m (=CH), 880 w (=CH), 820 w (=CH) cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 120 (23,M⁺), 105 (24,M⁺-CH₃), 92 (67,M⁺-C₂H₄), 91 (100,C₇H₇⁺), 79 (29,M⁺-C₃H₅), 39 (23,C₃H₃⁺).

Elementaranalyse :	Ber.:	C	89.94	H	10.06
C ₉ H ₁₂ (120.20)	Gef.:	C	89.78	H	9.97

(1rC²,3tH,6cH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (22)

¹H-NMR (250 MHz) s.Kap.2.1: Abb.6, S.23

250 MHz-Spektrum von 22 aus Pyrolyse von 20 ist identisch mit dem von synthetisiertem 22.

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃) 22

δ[ppm]	Signalform	Zuordnung
20.81	t	2-C
25.03	t	8-C
30.45	d	3-C
31.88	t	7-C*
33.58	t	9-C*
33.91	s	1-C
52.54	d	6-C
133.49	d	} 4-C,5-C
133.98	d	

* Zuordnung unsicher

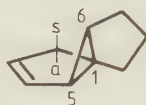
IR (CDCl₃) u.a.: 3065 m (C=C), 3040 w, 2975 s, 2880 m, 1595 w (C=C), 1445 w, 1355 w, 1030 w, 860 w, 835 w, 795 w cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 120 (24,M⁺), 105 (15,M⁺-CH₃), 92 (63,M⁺-C₂H₄), 91 (100,M⁺-C₂H₅), 79 (20,M⁺-C₃H₅), 78 (17), 77 (15), 41 (12), 39 (21,C₃H₃⁺).

Elementaranalyse :	Ber.:	C 89.94	H 10.06
C ₉ H ₁₂ (120.20)	Gef.:	C 89.96	H 10.11

(5rH,6tH)-Tricyclo[4.3.0.0^{1,5}]non-3-en (33)¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 33

(s. Abb.18, S.47)



δ [ppm]	Signal.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
0.53	d	1	6-H	$^3J_{6,5}=3,5$
1.03-1.15	m	1	8-H	
1.50-1.80	m	6	5-H, 8-H	
	}		7-H ₂ , 9-H ₂	
1.90	m			
2.38	dq	1	2s-H	$^2J_{2s,2a}=-17.1$ $q: J_{2s,x,y,z}=2.3$
2.55	d(br.)	1	2a-H	$^2J_{2a,2s}=-17.1$
5.45	dt	1	3-H *	$^3J_{3,4}=5.5$
5.85	dm	1	4-H *	$t: J_{3,x,y}=2.1$ $^3J_{4,3}=5.5$

* Zuordnung erfolgte in Analogie zu den entsprechenden Signalen von 36, deren Zuordnung durch NOE- und Doppelresonanz-Experimente abgesichert ist.

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃) 33

δ [ppm]	Signalform	Zuordnung
22.14	t	8-C
27.69	t	9-C*
29.42	t	7-C*
30.73	d	6-C**
31.97	d	5-C**
36.20	s	1-C

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Signalform	Zuordnung
37.15	t	2-C
129.25	d	4-C ^{***}
133.95	d	3-C ^{***}

*, **, *** Zuordnung unsicher

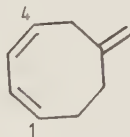
IR (CDCl₃) u.a.: 3060 w (C=C), 3020 w, 2940 s, 2920 s, 2865 m, 1600 w (C=C), 1455 w, 1440 w, 1340 w, 1035 w, 1015 w, 990 w, 845 w cm⁻¹.

MS (70 eV) : m/z % = 120 (22, M⁺), 105 (20, M⁺-CH₃), 92 (66, M⁺-C₂H₄), 91 (100, M⁺-C₂H₅), 79 (29, M⁺-C₃H₅), 78 (17), 77 (21), 39 (16, C₃H₃⁺).

Elementaranalyse : Ber.: C 89.94 H 10.06
Gef.: C 89.82 H 10.02

6-Methylenecycloocta-1,3-dien (34)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) 34
(s. Abb. 20, S. 49)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
2.23	s m.Fk.	4	7-H ₂ , 8-H ₂	³ J _{5,4} = 6.8
2.83	d	2	5-H ₂	
4.74	m	2	9-H ₂	
5.55-5.75	m	2	1-H, 4-H	
5.75-5.87	m	2	2-H, 3-H	

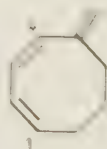
IR (CDCl₃) u.a.: 3080 vw (=CH₂), 3020 m (C=CH), 2940 s, 2860 w, 1650 w (C=C), 1445 w, 1435 w, 805 w, 790 m cm⁻¹.

UV (Cyclohexan) : max < 200 nm

Elementaranalyse : Ber.: C 89.93 H 10.06
C₉H₁₂ (120.20) Gef.: C 89.94 H 10.00

5-Methylencycloocta-1,3-dien (23)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) 23
(s. Abb. 7, S. 25)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.66	quin	2	7-H ₂	³ J _{7,8} = 6.3
2.31	dt	2	8-H ₂	³ J _{8,1} = 7.9 ³ J _{8,7} = 6.3
2.50	t	2	6-H ₂	³ J _{6,7} = 6.3
4.91	s m. Fk.	1	98(7)-H	
4.99	s m. Fk.	1	98(8)-H	
5.51	dd	1	3-H	³ J _{3,4} = 12.0 ³ J _{3,2} = 5.2
5.66	dt	1	1-H	³ J _{1,2} = 12.1 ³ J _{1,8} = 7.9
6.02	dd	1	2-H	³ J _{2,1} = 11.1 ³ J _{2,3} = 5.2
6.07	d	1	4-H	³ J _{4,3} = 12.0

^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3) 23

δ [ppm]	Signalform	Zuordnung
25.99	t	7-C
29.18	t	8-C*
30.45	t	6-C*
119.21	t	9-C
124.00	d	1-C
129.03	d	2-C**
131.85	d	3-C**
133.70	d	4-C
148.35	s	5-C

*, ** Zuordnung unsicher

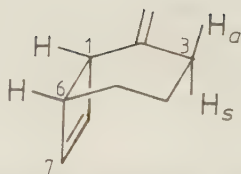
IR (CDCl_3) u.a.: 3090 vw ($=\text{CH}_2$), 3020 m ($=\text{CH}$), 2945 s, 2870 m, 1615 w, 1590 w ($\text{C}=\text{C}$), 1460 m, 1410 w, 1265 w, 795 w cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 120 (37, M^+), 105 (32, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 92 (80, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 91 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 79 (34, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 78 (19), 77 (29, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 41 (15, C_3H_5^+), 39 (34, C_3H_3^+).

Elementaranalyse :	Ber.:	C 89.93	H 10.06
C_9H_{12} (120.20)	Gef.:	C 89.90	H 9.99

cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) 20
(s.Abb.1, S.13)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)
1.43-1.88	k	4	4-H ₂ , 5-H ₂	
2.15	dt	1	3s-H	$^2J_{3a,3s}=15.5$ $^3J=7.5-8$ $^4J_{allyl}\approx 1-1.3$
2.36-2.50	m	1	3a-H	
3.18	q	1	6-H	$^3J_{6,(5,1)}=4.3$
3.49	d	1	1-H	$^3J_{1,6}=4.3$
4.75	m	2	9E-H, 9Z-H	
6.10	d	1	7-H o. 8-H	$^3J_{7,8}=2.5$
6.17	d m.Fk.	1	8-H o. 7-H	$^3J_{8,7}=2.5$

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3) 20

δ [ppm]	Signalform	Zuordng.	J_{CH} [Hz]
19.69	t	4-C	129
26.18	t	5-C	124
29.81	t	3-C	126
44.13	d	6-C	135
48.65	d	1-C	141
109.81	t	9-C	157.5
139.92	d	7-C*	169
139.98	d	8-C*	
149.47	s	2-C	--

* Zuordnung unsicher

IR (Film) u.a.: 3100 w ($=\text{CH}_2$), 3050 w ($=\text{CH}$), 3020 s ($=\text{CH}$), 2900 vs, 1630 s ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1555 w ($\text{C}=\text{C}$), 1435 w, 1345 vw, 1285 w, 1275 w, 1135 w, 1035 w, 880 vs, 780 vs, 710 w, 690 s cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z % = 120 (4, M^+), 119 (6, M^+-H), 105 (24, M^+-CH_3), 93 (7, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_3$), 92 (76, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4$), 91 (100, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$), 79 (38, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_5$), 278 (19, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6$), 77 (26, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$), 39 (29, C_3H_3^+).

Elementaranalyse :	Ber.:	C	89.93	H	10.06
C_9H_{12} (120.20)	Gef.:	C	89.81	H	10.03

6.8 Kinetik der Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20)

Zu Beginn der thermischen Untersuchung wurde der Reaktionskolben mit Hexamethyldisilazan desaktiviert.

Die Kinetik der Abnahme von 20 wurde in der Gasphase im Temperaturbereich von 167.21 - 213.27 °C gemessen. Dazu transferierte man jeweils 8 - 10 μl des Standards in den Reaktionskolben und entnahm aliquote Teile nach verschiedenen Zeiten, die in 16 - 20 μl n-Heptan aufgenommen wurden. Der Anfangsdruck lag jeweils bei 0.4 - 0.5 Torr. Die auskondensierten Proben wurden gaschromatographisch (Säule A, 95 °C) durch mindestens 2 Einspritzungen analysiert. Die Temperaturen, Konzentrationen und Summe Produkt Standard ($\Sigma\text{P/S}$) - Verhältnisse sind in Tab.24 zusammengefaßt. In Tab.23 sind die Reaktionszeiten aller Thermolyseprodukte und des Standards aufgeführt.

Tab.23 : Retentionszeiten der Thermolyseprodukte

Std. *	32	22	20	33	34	23	
tr :	21.12	25.13	26.68	29.10	30.13	33.57	38.43
[min]							

* Standard = Ethylbenzol

Das eingesetzte bicyclische Olefin konnte durch zweimalige PGC-Reinigung (Säule 4, 100 °C Säule 10, 90 °C) in einer Reinheit (Säule A, 80 °C) von 99.62 % erhalten werden. Als Standard diente Ethylbenzol, das durch PGC (Säule 5, 110 °C) auf eine Reinheit von 99.98 % gebracht wurde.

Thermolysen bis zu 5 Halbwertszeiten führten zu keinen weiteren Produkten.

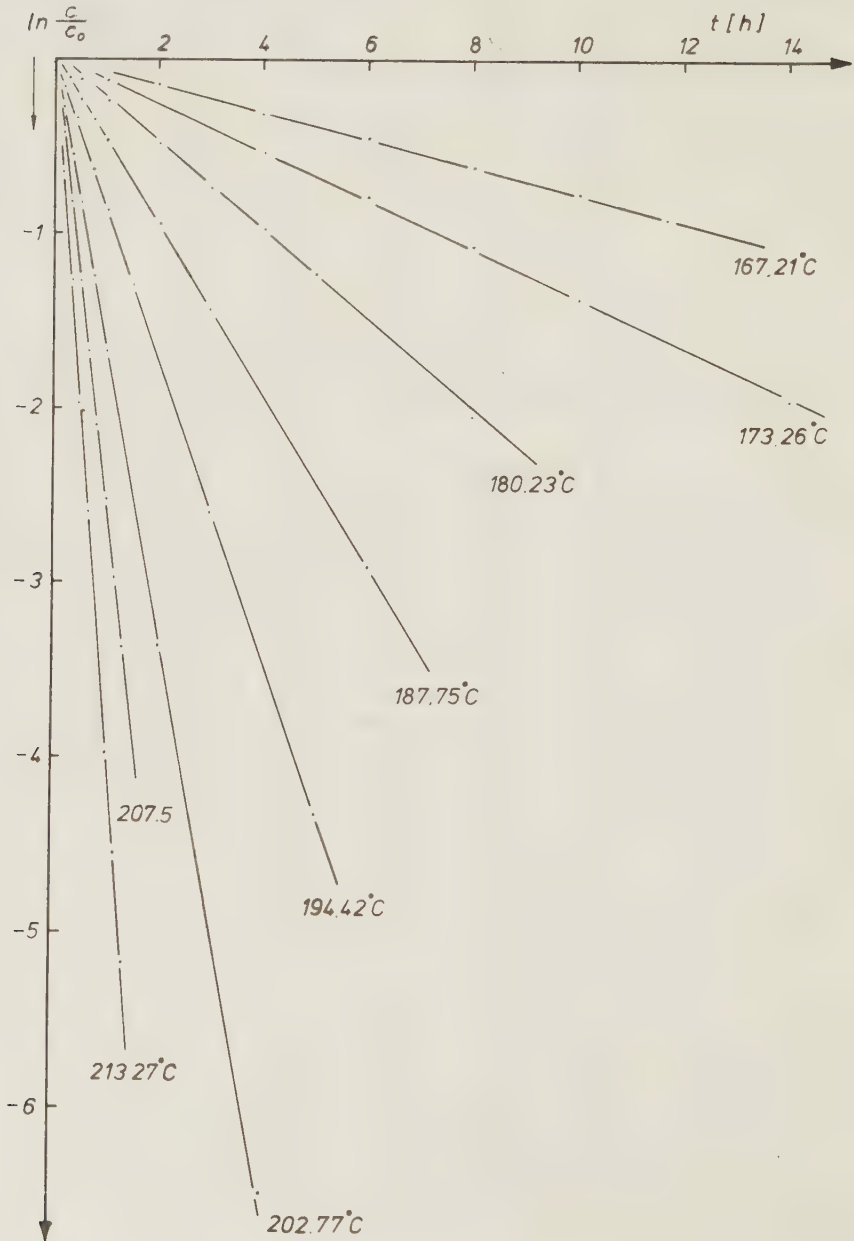
Aus den in Tab.24 zusammengestellten Konzentrationen und Zeiten berechnen sich die in Tab.8, S.57 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten. Die zugehörige Arrheniusgerade sowie die Aktivierungsparameter sind in dem Kap. 3.1.4 zu entnehmen.

Tab.24 : Gasphasenthermolyse von 20

T [°C]	t [min]	%						
		32	22	20	33	34	23	Σ P/S
213.27	10	0.72	25.34	52.41	2.59	0.92	18.04	3.77
	20	2.12	38.05	27.72	4.69	1.32	26.13	3.78
	30	3.78	44.09	14.00	6.51	1.54	30.11	3.81
	40	5.44	46.87	7.36	8.04	1.49	30.81	3.70
	61	8.93	47.71	1.87	10.72	1.39	29.39	3.70
	70	10.28	47.28	1.06	11.75	1.38	28.26	3.72
	80	11.62	46.26	0.56	12.79	1.29	27.49	3.73
207.54	10	0.36	18.39	65.87	1.67	0.64	13.08	2.90
	20	1.06	30.20	43.44	3.19	1.02	21.11	2.90
	30	1.99	38.21	28.09	4.70	1.24	25.79	2.85
	40	3.01	43.00	18.54	5.58	1.34	28.54	2.87
	50	4.09	45.12	12.18	7.00	1.35	30.27	2.76
	60	5.11	46.47	8.01	7.88	1.43	31.11	2.91
	70	6.30	47.89	5.15	8.77	1.39	30.66	2.79
202.77	10	0.20	13.29	75.94	0.95	0.45	9.18	3.60
	20	0.55	23.07	57.26	2.10	0.75	16.28	3.72
	30	1.02	30.22	43.40	3.08	0.98	21.32	3.73
	45	1.99	37.86	28.55	4.48	1.20	25.94	3.61
	60	3.01	42.55	18.70	5.71	1.32	28.73	3.60
	120	7.31	48.14	3.45	9.32	1.33	30.47	3.64
	240	14.21	45.33	0.12	14.49	1.05	24.81	3.57

Fortsetzung s. nächste Seite

T [°C]	t [min]	%						Σ P/S
		32	22	20	33	34	23	
194.42	10	0.07	8.07	85.10	0.54	0.27	5.97	3.07
	25	0.26	16.10	70.12	1.48	0.50	11.56	3.05
	45	0.73	24.89	52.83	2.78	0.77	18.03	3.12
	60	1.16	30.20	41.96	3.83	0.94	21.92	3.08
	90	2.19	37.38	27.12	5.43	1.14	26.75	3.06
	180	5.43	45.83	7.48	8.75	1.28	31.25	3.05
	300	9.47	46.79	1.33	11.60	1.19	29.63	3.06
187.75	15	-	6.31	89.22	0.25	0.16	4.08	2.95
	30	0.12	11.97	79.14	0.67	0.29	7.83	2.94
	45	0.23	16.78	70.43	1.11	0.46	11.00	2.96
	60	0.38	21.09	62.89	1.48	0.53	13.63	2.92
	120	1.16	34.18	38.79	3.16	0.82	21.90	2.86
	180	2.29	42.04	23.73	4.54	0.99	26.43	2.88
	360	5.72	49.97	5.45	7.57	1.10	30.19	2.86
180.23	30	-	6.73	88.71	0.29	0.18	4.10	3.03
	60	0.12	12.49	78.44	0.66	0.28	8.01	3.14
	120	0.39	22.23	60.97	1.44	0.53	14.45	3.17
	180	0.76	29.73	47.63	2.20	0.65	19.04	3.09
	240	1.22	35.45	37.07	2.95	0.81	22.52	3.11
	300	1.74	40.06	28.87	3.61	0.88	24.85	3.08
	480	3.53	47.99	12.85	5.40	1.01	29.24	3.04
173.26	60	-	7.19	87.90	0.28	0.15	4.50	2.82
	241	0.42	24.08	58.56	1.36	0.49	15.10	2.77
	360	0.85	31.97	44.58	2.08	0.64	19.90	2.76
	480	1.33	37.99	34.11	2.69	0.74	23.15	2.73
	600	1.93	42.57	25.11	3.36	0.84	26.20	2.77
	840	3.13	48.06	14.28	4.57	0.87	29.11	2.74
167.31	120	-	8.33	86.20	0.26	0.15	5.07	3.03
	240	0.15	15.67	73.85	0.61	0.30	9.43	2.97
	395	0.95	23.22	60.93	1.10	0.43	13.99	3.01
	480	0.54	27.25	53.63	1.45	0.47	16.67	3.02
	600	0.72	31.85	45.77	1.87	0.54	19.28	2.96
	720	1.04	35.55	38.83	2.34	0.62	21.63	3.01
167.21	120	-	8.35	86.08	0.23	0.17	5.17	5.38
	240	0.14	15.59	73.59	0.63	0.28	9.77	3.63
	360	0.31	21.98	62.92	1.03	0.39	13.39	3.53
	480	0.55	27.40	53.40	1.44	0.48	16.75	3.56
	600	0.77	31.92	45.97	1.85	0.55	18.96	3.44
	700	0.98	34.79	39.85	2.29	0.63	21.48	3.60

Abb.31 : $\ln c$ - t Diagramm der Thermolyse von 20 in der Gasphase

6.9 Thermolyse der Pyrolyseprodukte in stat. Gasphase

6.9.1 Thermolyse von 4-Methylen-6-vinyl-cyclohexen (32)

Es wurden 3 µl PGC-getrenntes 32 in 10 µl n-Heptan mit 2 µl n-Undecan als Standard bei 177.77 °C (Anfangsdruck 0.45 Torr) im statischen Ofen thermolysiert. Die nach verschiedenen Zeiten entnommenen Proben wurden in 15 µl n-Heptan aufgenommen und AGC (Säule A, 110 °C) untersucht.

Tab.25: Thermolyse von 32 ; T = 177.77 °C

t[min]	% 32 22 20 33 34 23						Σ P/S
	32	22	20	33	34	23	
0	99.6	0.3	0.1	-	-	-	3.3
60	97.6	0.3	0.1	0.7	0.1	1.2	4.1
120	96.2	0.3	0.1	0.7	0.2	2.6	3.3
180	95.1	0.3	0.1	0.7	0.2	3.6	4.2
1200	80.5	0.3	-	0.7	1.3	17.7	3.8
1320	80.2	0.3	-	0.7	1.3	17.5	4.3

6.9.2 Thermolyse von Tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (22)

Man thermolysierte 4 µl der PGC abgetrennten tricyclischen Verbindung 22 in 12 µl n-Undecan als Standard bei 177.66 °C (Anfangsdruck 0.78 Torr). Nach verschiedenen Zeiten entnahm man aliquote Teile, die, mit 15 µl n-Heptan versetzt, AGC (Säule A, 110 °C) untersucht wurden. Die Achtringprodukte 34 und 23 traten während der Thermolyse nicht auf.

Tab.26: Thermolyse von 22 ; T = 177.66 °C

t[min]	% 32 22 20 33				Σ P/S
0	0.1	99.8	0.1	-	2.0
60	0.1	99.2	-	0.7	2.3
120	0.1	98.5	-	1.4	2.3
180	0.1	97.8	-	2.1	2.2
240	0.1	97.1	-	2.8	2.2
1320	0.1	85.5	-	14.3	2.2
1380	0.1	85.0	-	14.9	2.2

6.9.3 Thermolyse von unabhängig synthetisiertem Tricyclo- [4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (22)

Das thermolysierte Material wurde über einen 8 stufigen Syntheseweg (siehe Kap.6.3) hergestellt. Man nahm 4 µl n-Undecan als internen Standard. Die Reinheit der Ausgangssubstanz betrug 95.7 %. Die Hauptverunreinigung A von ca. 4 % stammte aus der Synthese von 22 und wurde nicht abgetrennt, da der Anteil dieses Produktes über den Thermolysezeitraum konstant blieb. Es ergab sich ein Anfangsdruck von 1.5 Torr. Die aliquoten Teile wurden jeweils in 20 µl n-Heptan aufgenommen und durch AGC analysiert (Säule A, 90 °C, tr (22)= 29.40 min; tr (33)= 33.30 min; tr (A)= 33.80 min). Die in Tab.27 angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf 22 + 34 + A = 100 %.

Tab.27: Thermolyse von 22 ; T = 177.46 °C

T[min]	% 22 33 <u>A</u> ^{a)}			Σ P/S
0	95.7	0.3	4.0	- b)
120	94.6	1.3	4.0	1.4
180	94.2	1.7	4.1	1.4

Fortsetzung s. nächste Seite

T[min]	22	% 33	A ^{a)}	Σ P/S
240	93.6	2.3	4.1	1.3
1380	84.6	11.8	3.6	1.4
2820	75.1	21.0	3.9	1.6 ^{c)}

- a) nicht identifiziertes Produkt
 b) vor Zugabe Standard
 c) Probe vollständig auskondensiert

6.9.4 Thermolyse von 2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) in Gegenwart von Base

Man thermolysierte 5 µl Olefin **20** mit 2 µl n-Undecan als Standard und 3 µl Triethylamin als Base bei 190.36 °C. Das verwendete Olefin war 97.5 %ig; den restlichen Anteil bildeten 0.3 % **23**, 0.2 % **34**, 1.0 % **33** und mehrere noch kleinere Peaks. Der Anfangsdruck betrug 0.48 Torr.

Tab.28: Thermolyse von **20** in Gegenwart von Base

t[min]	32	22	20	% 33	(*)	34	23	Σ P/S
30	0.4	19.4	61.8	2.1	(1.6)	0.7	14.1	3.5
60	1.0	30.6	42.2	2.7	(1.1)	1.0	21.4	3.5
120	2.6	41.4	20.7	4.7	(1.3)	1.3	28.0	3.3
180	4.5	46.4	9.9	6.2	(1.2)	1.4	30.3	3.3
300	8.2	49.1	2.2	8.8	(1.2)	1.4	29.9	3.4
1560	23.6	33.9	0.1	25.9	(1.1)	0.8	14.6	3.8 ^{**}

(*) nicht identifiziertes Thermolyseprodukt

** Probe auskondensiert

6.9.5 Thermolyse von Tricyclo[4.3.0.0^{1,5}]non-3-en (33)

4 µl des PGC getrennten Kohlenwasserstoffs 33 wurden in 13 µl n-Heptan aufgenommen und mit 2 µl n-Undecan als Standard bei 177.69 °C (Anfangsdruck 0.90 Torr) thermolysiert. Die entnommenen Proben wurden mit n-Heptan versetzt und AGC (Säule A, 110 °C) untersucht.

Tab.29: Thermolyse von 33 ; T= 177.69 °C

t[min]	32	22	20	% 33	(*)	34	23	Σ P/S
0	-	-	1.0	96.6	(2.4)	-	-	1.5
120	-	0.5	0.6	95.8	(2.7)	0.1	0.2	1.9
240	-	0.9	0.4	96.1	(2.3)	0.1	0.3	2.2
1200	0.1	2.9	0.2	94.2	(2.3)	0.1	0.3	1.8
1260	0.1	3.0	0.2	93.7	(2.6)	0.1	0.3	1.8

(*) nicht identifiziertes Thermolyseprodukt

6.9.6 Thermolyse von 5-Methylencycloocta-1,3-dien (23)

Es wurden 4 µl PGC getrenntes 23 in 20 µl n-Heptan mit 2 µl n-Undecan als Standard bei 177.52 °C thermolysiert (Anfangsdruck 1.45 Torr). Die entnommenen Proben wurden in 10 µl n-Heptan aufgenommen und AGC (Säule A, 110 °C) untersucht. Nach 54 h wurde die restliche Substanz auskondensiert.

Tab.30: Thermolyse von 23, T= 177.52 °C

t[min]	32	22	20	% 33	34	23	Σ P/S
0	-	0.1	0.2	0.2	0.4	99.0	2.8
30	1.1	0.2	0.4	0.2	3.7	94.4	2.9
60	2.3	0.2	0.4	0.2	3.7	93.2	3.0

Fortsetzung s. nächste Seite

t[min]	32	22	%				23	Σ P/S
			20	33	34			
120	4.7	0.4	0.2	0.2	3.7	90.8	3.1	
180	6.4	0.4	0.4	0.2	3.6	89.0	2.8	
240	9.0	0.4	0.2	0.3	3.6	86.6	3.4	
3240	59.4	0.3	0.3	0.4	3.6	36.0	2.9	

6.9.7 Thermolyse von 6-Methylen-cycloocta-1,3-dien (34)

Es wurden 3 µl PGC getrenntes 34 in 13 µl n-Heptan mit 2 µl n-Undecan als Standard bei 177.97 °C thermolysiert (Anfangsdruck 0.7 Torr). Die entnommenen Proben wurden mit 15 µl n-Heptan versetzt und AGC (Säule A, 110 °C) untersucht.

Tab.31: Thermolyse von 34 , T= 177.97 °C

t[min]	32	22	%				23	Σ P/S
			20	33	34			
0	0.3	0.6	1.6	4.1	89.9	3.5	1.0	
30	4.8	0.9	1.4	4.2	3.7	85.0	1.1	
60	5.9	0.9	1.2	4.1	3.6	84.5	1.1	
120	8.0	1.0	0.9	4.3	3.5	82.3	1.1	
180	9.6	1.2	0.7	4.1	3.4	81.1	1.1	
240	11.3	1.2	0.5	4.1	3.3	79.6	1.1	
17940	56.8	1.2	0.6	4.8	6.2	30.5	1.1	

6.10 Präparative Thermolyse von (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28)

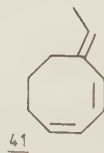
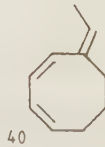
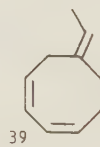
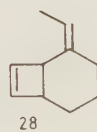
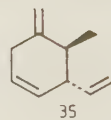
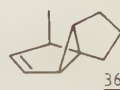
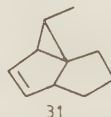
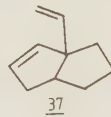
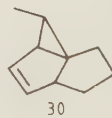
Eine Stammlösung, die ca. 140 µl Z-Olefin 28 in 400 µl n-Heptan mit einer Isomerenreinheit von 99.51 % (Säule G, 70 °C) enthielt, wurde etwa 1:4 mit n-Heptan verdünnt. Diese Lösung wurde bei 390 °C und 0.001 Torr in 20 µl-Schritten im Strömungssystem thermoly-

siert und bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ kondensiert. Jeweils nach 260 - 300 μl wurde die Falle geleert, mit wenig n-Heptan ausgewaschen und das Pyrolysat AGC untersucht. Da unter diesen Pyrolysebedingungen meist noch zuviel Edukt vorhanden war, wurde erneut ein- bis zweimal mit jeweiliger AGC-Kontrolle pyrolysiert, um eine Erhöhung der Pyrolysetemp. zu vermeiden, die zur verstärkten Bildung vieler kleinerer Produkte führte. Um größere Schwankung in der Produktzusammensetzung zu verhindern, wurde vor jeder neuen Pyrolyse mit HMDS deaktiviert. Die Tab.32 zeigt eine typische Zusammensetzung des Pyrolysats vor der PGC-Auftrennung.

Tab.32: Pyrolysat von 28 (Säule G, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Produkt	$t_R[\text{s}]$ AGC	% AGC	$t_R[\text{min}]$ PGC
30	401	30.8	38
37/31	415	6.9	43
36	432	12.1	48
35	442	1.6	56
28	543	17.8	87
39	721	3.5	147
40	907	21.1	205
41	1026	3.0	*
		----- 96.8	

* Anteil dieses Produktes auf PGC-Säule nicht mehr sichtbar



Das Pyrolysat wurde auf einem heliumbetriebenen GC (Säule 7, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 130 ml He / min) aufgetrennt und die Produkte jeweils sofort in Lösungsmittel ($\text{CDCl}_3/\text{n-Heptan}$) aufgenommen. Die Retentionszei-

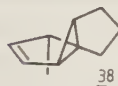
ten auf der präparativen GC-Säule sind ebenfalls in Tab.32 aufgeführt. Zugunsten einer höheren Reinheit wurde nötigenfalls geschnitten.

Das Pyrolysat wurde zu Vergleichszwecken auch auf einer längeren Säule anderer Polarität (Säule H, 110 °C) analysiert. Nachfolgende Tab.33 zeigt die Zusammensetzung und die Retentionszeiten der Produkte.

Tab.33: Pyrolysat von **28** (Säule H, 110 °C)

Produkt	tr[s]	%
37	757	2.8
35	765	2.33
30	784	32.33
31	809	3.46
36	817	10.10
38	841	1.09
28	1102	16.73
39	1303	3.68
40	1666	21.41
41	1783	3.76

		97.74



Die Zusammensetzung der NMR-Lösungen auf zwei verschiedenen AGC-Säulen (Säule G, 70 °C; Säule H, 100 °C) unterschiedlicher Polarität sind nachfolgend angegeben :

30 99.77 %

99.34 %

37/31 94.77 % ; 4.31 % **30**

44.80 % **37** , 50.50 % **31** , 4.31 % **30**

Auf der Säule H sind **37** und **31** getrennt; eine individuelle Zuordnung von Prozent und Struktur konnte nur aufgrund von Thermolyseergebnissen erfolgen.

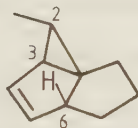
36 94.28 % ; 3.85 % **40**

86.24 % ; 3.79 % **40** ; 7.98 % **38**

40	98.03 % ; 1.97 % 41
	94.99 % ; 4.49 % 41
39	96.64 %
	92.78 %
35	99.80 %
	92.52 % ; 5.43 % unbek. Produkt

2-syn-Methyl-(1rC²,3tH,6cH)-tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (30)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) vgl.⁹⁴⁾ 30



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
0.75	d	3	10-H ₃	³ J _{10,2} =6.5	6)
1.25-1.35	m	2	2a-H, 9-H'		1) 3)
1.45-1.65	m	4	3-H, 8-H ₂ , 9-H		1) 2)
1.85-1.95	m	2	7-H ₂		4) 5)
2.38-2.45	"t"mFk.	1	6s-H		5)
5.55	dt	1	4-H	³ J _{4,5} =5.5	
				J _{4,3,6} ≈1.5	
5.63	dd	1	5-H	³ J _{5,4} =5.5	5)
				J _{5,6} ≈2	

1) Doppelres.-Exp.: Einstrahlung bei 0.75 ppm (10-H₃,d) bedingt nur Veränderung bei m (1.25-1.35 ppm und 1.45-1.65 ppm); dadurch und durch Berücksichtigung von 2) erfolgt die Zuordnung zu 2a-H und 3-H.

2) 2D-¹H, ¹³C-NMR : Die Lage zweier in Frage kommender CH-Gruppen unterscheiden sich deutlich in der Verschiebung; dem Tieffeldsignal wird das allylische 3-C bzw. 3-H zugeordnet.

3) Doppelres.-Exp.: Durch Entkopplg. bei m (1.25-1.35 ppm) vereinfacht sich d der Methygruppe zu s; Lage von 2-H bestätigt.

4) Doppelres.Exp.: Einstrahlung bei m (1.85-1.95 ppm) bedingt Vereinfachung des "t" (2.38-2.45 ppm, 6-H) zu einem Singulett wodurch Zuordnung zu 7-H₂ getroffen wird.

5) NOE-Differenz.-Exp.: Einstrahlung bei 2.28-2.45 ppm (6-H) zeigt deutliche Signalverst. bei 0.75 ppm (10-H₃,d); 6-H und Methylgr. sind synständig. Weiterhin beobachtet man Signalverst. bei dd 5.63 ppm und 1.85-1.95 ppm, wodurch sich 5-H und 7-H₂ zu erkennen geben. Bzgl. Zuordng. 5-H vergl. Lit 113a).

6) NOE-Differenz.-Exp.: Durch Anwendung des NOE-Exp. auf das d der Methylgr. bei 0.75 ppm gibt sich ebenfalls deutlich 6-H zu erkennen; dadurch ist die Synständigkeit dieses Protons abgesichert. Die zu beobachtende Signalverst. beider olefinischen Protonen beweist auch die räumliche Zuordng. der Methylgr. im Molekül.

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ[ppm]	DEPT	Zuordnung**
7.07	CH ₃	C-10
21.07	CH	C-2
25.03	CH ₂	C-8
32.61	CH ₂	C-9*
33.08	CH ₂	C-7*
35.60	CH	C-3
39.19	C	C-1
47.88	CH	C-6
128.59	CH	C-4
135.22	CH	C-5

* Zuordnung unsicher, ** 2D-¹H, ¹³C-Korrelation

IR (CDCl₃) u.a.: 3060 m, 3030 w, 2960 vs, 2880 s, 1595 w (C=C), 1455 m, 1360 m, 1295 w, 1235 w, 1205 m, 1055 m, 855 m, 835 m cm⁻¹.

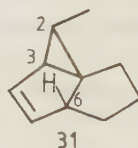
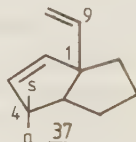
GC-MS (70 eV) : m/z % = 134 ($26, M^+$), 119 ($52, M^+ - CH_3$), 105 ($44, M^+ - C_2H_5$), 92 ($18, C_7H_8^+$), 91 ($100, C_7H_7^+$), 79 ($12, C_6H_7^+$), 77 ($14, C_6H_5^+$), 41 ($14, C_3H_5^+$), 39 ($19, C_3H_3^+$).

Elementaranalyse : Ber.: C 89.49 H 10.51
C₁₀H₁₄ (134.22) Gef.: C 89.40 H 10.40

1-Vinyl-cis-bicyclo[3.3.0]oct-2-en (37) und 2-anti-Methyl-
(1rC²,3tH,6cH)-tricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (31)

Beide Isomere konnten präparativ nicht getrennt werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 37 , 31
(s. Abb. 25, S. 65)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	37		31		Krit.f. Zuordng.
			Zuordng.	Koppl. Konst. (Hz)	Zuordng.	Koppl. Konst. (Hz)	
0.39	qd	1			2s-H		1)
					$^3J_{2,10}=6.3$		
					$^3J_{2,3}=2.8$		
1.04	q	1			3-H		2)
					$^3J_{3(2,4,5)}=2.5$		
1.08	d	3			10-H ₃		
					$^3J_{10,2}=6.3$		
1.10-	m	13	5-H, 6-H ₂ ,		7-H ₂ , 8-H ₂ ,		
2.00			7-H ₂ , 8-H ₂		9-H ₂		
2.37	tt	1	4s-H				
			$J_{s,a,5}=8.5$				
			$J_{s,3,2}\approx 3$				

Fortsetzung s. nächste Seite

δ[ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	37 Zuordng.	Koppl. Konst. (Hz)	31 Zuordng.	Koppl. Konst. (Hz)	Krit.f. Zuordng.
2.53	tq	1			6-H		3)4)
					$^3J_{6,7}=8.3$		
					$J_{6(5,4,3)}=2-2.3$		
2.65	ddt	1	4a-H				6)
			$^3J_{a,5}=17.0$				
			$^3J_{a,8}=8.8$				
			$J_{a(3,2)}=2.4$				
4.85	dd	1	10E-H				5)
			$^3J_{10,9}=10.5$				
			$^2J_{E,Z}=1.8$				
4.90	dd	1	10Z-H				5)
			$^3J_{10,9}=17.5$				
			$^2J_{Z,E}=1.8$				
5.38	dt	1	2-H				6)
			$^3J_{2,3}=5.8$				
			$^4J_{2,4}=2.3$				
5.48	dd	1			5-H		3)
					$^3J_{5,4}=5.5$		
					$^3J_{5,6}=2.3$		
5.63	dt	1	3-H				6)
			$^3J_{3,2}=5.8$				
			$^3J_{3,4}=2.3$				
5.81	dt	1			4-H		3)
					$^3J_{4,5}=5.5$		
					$J_{4(3,6)}=1.8$		
5.97	dd	1	9-H				5)
			$^3J_{9,10Z}=17.5$				
			$^3J_{9,10E}=10.5$				

1) Doppelres.-Exp.: durch Einstrahlung bei 0.39 ppm (2s-H) erscheint d bei 1.08 ppm (3H) als s. Gleichzeitig verändert sich q bei 1.04 ppm (3-H) zu t durch Wegfall der 2.5 Hz-Koppl. zu 2s-H.

Die Dublettkoppl. des Signals bei 0.39 ppm zeigt die typische Größe einer trans-Cyclopropan-Koppl.

2) Doppelres.-Exp.: durch Entkoppl. bei 5.81 ppm (4-H) vereinfacht sich q bei 1.04 ppm (3-H) zu t.

3) Doppelres.-Exp.: durch Entkoppl. bei 5.84 ppm (5-H) gibt sich durch Wegfall einer 5.5 Hz-Dublettkoppl. bei dt (5.81 ppm) 4-H zu erkennen. Gleichzeitig reduziert sich das tq bei 2.53 ppm (6-H) zu tt, was dessen Zuordnung absichert. Durch Einstrahlung bei 5.81 ppm (4-H) ergibt sich bezgl. der Vereinfachungen bei 5-H und 6-H das gleiche Bild.

4) NOE-Differenz-Exp.: Anwend. des NOE-Exp. auf tq bei 2.53 ppm (6-H) zeigt erkennbar Signalverstärkung bei 0.39 ppm (2s-H). Gleichzeitiges Auftreten dieses Phänomens bei 5.48 ppm erleichtert die Zuordnung von 5-H.

5) Doppelres.-Exp.: durch Einstrahlung bei dd 5.97 ppm (9-H) und Wegfall typischer Kopplungen bei 4.90 ppm (10Z-H, -17.5 Hz) und 4.85 ppm (10E-H, -10.5 Hz) ist Vinylstrukturelement abgesichert. Das Fehlen weiterer Kopplungen weist auf die Verknüpfung mit einem Brückenkopf-C-Atom hin.

6) Doppelres.-Exp.: Einstrahl. bei 2.65 ppm (4a-H) bedingt Vereinfachung bei 2.37 ppm (4s-H), den Wegfall einer sehr großen Koppl. zu 5-H in m (1.10-2.00 ppm, 13H) und die Reduzierung beider dt zu dd im 2.3-2.5 Hz, womit sich bei 5.38 ppm bzw. 5.63 ppm 2-H bzw. 3-H zu erkennen geben. Die individuelle Zuordng. von 2- bzw. 3-H sowie die von 5-H wurde durch Vergleich mit ähnlichen Pentasystemen ⁹⁵⁾ vorgenommen.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) 37, 31

δ [ppm]	DEPT	37	31
146.70	CH	C-9	
135.91	CH		C-4
133.37	CH	C-2/C-3	
132.98	CH	C-3/C-2	
130.03	CH		C-5
109.95	CH_2	C-10	
58.11	C	C-1	
53.54	CH		C-6
47.32	CH		C-3
40.80	CH_2	C-4	
38.12	CH_2		*
37.18	CH_2	C-5	
36.04	CH_2		*
34.49	CH_2		*
27.97	CH_2		*
27.73	CH		C-2
25.66	CH_2	C-7	C-8
25.00	CH_2	C-8	C-7
14.93	CH_3		C-10

* aufgrund ähnlichen Pentalengerüsts keine Zuordnung möglich

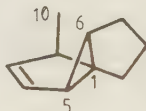
IR (CDCl_3) 37/31 u.a.: 3060 m, 2980 vs, 2875 s, 1640 w ($\text{C}=\text{C}$), 1455 m, 1355 w, 1265 w, 1170 m, 1000 w cm^{-1} .

GC-MS (70 eV) 37 m/z % = 134 (43, M^+), 119 (40, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 106 (29), 105 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 93 (13, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 92 (32, C_7H_8^+), 91 (73, C_7H_7^+), 79 (24, C_6H_7^+), 77 (20, C_6H_5^+), 41 (4, C_3H_5^+), 39 (11, C_3H_3^+).

GC-MS (70 eV) 31 m/z % = 134 (36, M⁺), 119 (55, M⁺-CH₃), 106 (26), 105 (55, M⁺-C₂H₅), 93 (6, M⁺-C₃H₅), 92 (20, C₇H₈⁺), 91 (100, C₇H₇⁺), 79 (9, C₆H₇⁺), 41 (8, C₃H₅⁺), 39 (9, C₃H₃⁺).

trans-2-Methyl-(5rH,6tH)-tricyclo[4.3.0.0^{1,5}]non-3-en (36)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 36
(s. Abb. 24, S. 63)



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordng.	Koppl.Konst (Hz)	Krit.f. Zuordng.
0.63	d	1	6t-H	³ J _{6,5} =3.2	
1.00	d	3	10-H ₃	³ J _{10,2} =7.0	
1.05-1.18	m	1	8-H		
1.50-1.90	m	6	5-H, 8-H 7-H ₂ , 9-H ₂		4)
3.00	q(br)	1	2-H	³ J _{2,10} =7.0	1)
5.35	dd	1	3-H	³ J _{3,4} =5.5 ³ J _{3,2} =2.0	3)
5.80	dm	1	4-H	³ J _{4,3} =5.5	2)

1) Doppelres.-Exp.: Entkoppl. bei 3.00 ppm (2t-H) führt zu Vereinfachung von d (10-H₃) zu s. Durch Wegfall einer kleinen ⁴J-Koppl. wird 6t-H zu einem scharfen d m.Fk.. dd bei 5.35 ppm (3-H) reduziert sich um 2.0 Hz-Koppl. zu d. dm bei 5.80 ppm (4-H) erscheint als dq; die q-Koppl. beträgt ca. 1 Hz.

2) Doppelres.-Exp.: durch Einstrahlung bei 5.80 ppm (4-H) entfällt 5.5 Hz-Koppl. bei 5.35 ppm (3-H); dies erscheint als d mit 2.0 Hz-Koppl.

3) NOE-Differenz-Exp.: Einstrahlung bei 1.00 pm (d, 10-H₃) hat NOE bei 5.35 ppm und 3.00 ppm zur Folge; daraus resultiert Zuordnung von insbesondere 3-H und auch 2-H.

4) 2D-¹H, ¹³C-NMR : eine CH-Gruppe hat Kreuzsign. mit m (1.50-1.90 ppm, 6H); hierbei sollte es sich um 5-H handeln.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃)

δ[ppm]	DEPT	Zuordnung**
15.77	CH ₃	C-10
21.90	CH ₂	C-8
27.50	CH ₂	C-9*
28.15	CH ₂	C-7*
28.97	CH	C-6
31.45	CH	C-5
40.21	C	C-1
42.11	CH	C-2
132.88	CH	C-4
136.30	CH	C-3

* Zuordnung unsicher , ** 2D-¹H, ¹³C-Korrelation

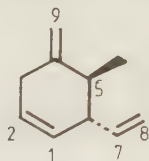
IR (CDCl₃) u.a.: 3065 m, 3030 m, 2970 vs, 2940 s, 1600 m (C=C), 1455 m, 1345 w, 1300 w, 1235 w, 1170 m, 1080 m, 1065 w, 1040 m, 1020 w, 990 m, 850 w, 820 vw cm⁻¹.

GC-MS (70 eV) : m/z % = 134 (26, M⁺), 119 (40, M⁺-CH₃), 106 (22), 105 (42, M⁺-C₂H₅), 92 (15, C₇H₈⁺), 912 (100, C₇H₇⁺), 79 (11, C₆H₇⁺), 77 (14), 41 (16, C₃H₅⁺), 39 (18, C₃H₃⁺).

GC-MS (70 eV) (7.98 % Anteil 38 in 36) m/z % = 134 ($26, M^+$), 119 ($35, M^+ - CH_3$), 106 (22), 105 ($52, M^+ - C_2H_5$), 92 ($16, C_7H_8^+$), 91 ($100, C_7H_7^+$), 79 ($10, C_6H_7^+$), 77 (13), 41 ($12, C_3H_5^+$), 39 ($14, C_3H_3^+$).

trans-4-Methylen-5-methyl-6-vinylcyclohexen (35)

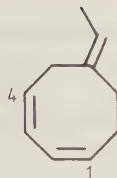
1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) 35



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.10	d	3	10- H_3	$^3J_{10,5}=6.5$
2.00-2.35	m("q")	1	5-H	
2.75	m	2	3- H_2	
3.70-4.00	m	1	6-H	
4.65-4.82	s(breit)	2	8Z/E-H, 9E/Z-H*	
4.82-4.92	m	1	8E/Z-H*	
5.05	d	1	9Z/E*	$J \approx 2$
5.45-5.83	m	3	1-H, 2-H, 7-H	

* Zuordnung unsicher; Probe von geringer Konzentration, enthält Signale von GC-Phase aus Fraktonitril-Säule.

GC-MS (70 eV) : m/z % = 134 ($14, M^+$), 119 ($100, M^+ - CH_3$), 106 (48), 105 ($98, M^+ - C_2H_5$), 93 ($30, M^+ - C_3H_5$), 92 ($34, C_7H_8^+$), 91 ($98, C_7H_7^+$), 79 ($86, C_6H_7^+$), 78 ($20, C_6H_6^+$), 77 (44), 51 ($12, C_4H_3^+$), 41 ($26, C_3H_5^+$), 40 ($15, C_3H_4^+$), 39 ($36, C_3H_3^+$).

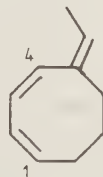
(Z)-6-Ethyliden-1,3-cyclooctadien (39) $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 39

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.58	d	3	10- H_3	$^3J_{10,9}=6.5$
1.95-2.40	m	4	7- H_2 , 8- H_2	
2.78	d	2	5- H_2	$^3J_{5,4}=5$
5.25	q	1	9-H	$^3J_{9,10}=6.5$
5.45-5.95	m	4	1-4-H	

verunreinigt durch Produkte aus Fraktonitril GC-Phase

IR (CDCl_3) u.a.: 3020 m, 2940 s cm^{-1} .

GC-MS (70 eV) : m/z % = 134 (29, M^+), 119 (62, M^+-CH_3), 106 (28), 105 (58, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$), 93 (14, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_5$), 92 (18, C_7H_8^+), 91 (100, C_7H_7^+), 79 (52, C_6H_7^+), 78 (14, C_6H_6^+), 77 (28), 41 (31, C_3H_5^+), 39 (32, C_3H_3^+).

(Z)-5-Ethyliden-1,3-cyclooctadien (40)
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 40
(s. Abb. 23, S. 62)


δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
1.58	tt($\approx$ quin)	2	7- H_2	$^3J_{7,6}=6.5$ $^3J_{7,8}=7.5$	
1.71	d	3	10- H_3	$^3J_{10,9}=7.0$	1)

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)	Krit. f. Zuordng.
2.30	dt($\approx$ q)	2	8-H ₂	$^3J_{8,1}=8.3$ $^3J_{8,7}=7.5$	
2.46	t	2	6-H ₂	$^3J_{6,7}=6.5$	
5.34	q	1	9-H	$^3J_{9,10}=7.0$	
5.53	dd(br)	1	3-H	$^3J_{3,4}=12.5$ $^3J_{3,2}=5.5$	
5.62	dt	1	1-H	$^3J_{1,2}=11.0$ $^3J_{1,2}=8.3$	
6.01	dd	1	2-H	$^3J_{2,1}=11.0$ $^3J_{2,3}=5.5$	
6.30	d	1	4-H	$^3J_{4,3}=12.5$	2)

1) NOE-Differenz-Exp.: durch Einstrahlung bei 1.71 ppm (10-H₃) beobachtet man einen schwachen NOE bei 6.30 ppm (4-H) und 5.34 ppm (9-H).

2) NOE-Differenz-Exp.: Anwendung des NOE-Exp. auf 4-H (6.30 ppm) zeigt deutliche Signalverstärkung bei 1.71 ppm (10-H₃). Die Z-Stellung der Methylgruppe ist damit abgesichert.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung
13.31	CH ₃	C-10
26.02	CH ₂	C-7
29.54	CH ₂	C-8*
31.87	CH ₂	C-6*
123.33	CH	C-9

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	DEPT	Zuordnung
127.61	CH	
129.37	CH	1-4-C**
131.70	CH	
138.88	C	C-5

*, ** Zuordnung unsicher

IR (CDCl₃) u.a.: 3030 w, 2990 m, 2950 s, 2875 m, 1670 w, 1605 w (C=C), 1450 m, 1310 w, 1155 w, 1070 m, 1040 w cm⁻¹.

GC-MS (70 eV) :m/z % = 134 (36, M⁺), 119 (58, M⁺-CH₃), 106 (22), 105 (40, M⁺-C₂H₅), 92 (17, C₇H₈⁺), 91 (100, C₇H₇⁺), 79 (14, C₆H₇⁺), 77 (22), 41 (12, C₃H₆⁺), 39 (11, C₃H₃⁺).

6.11 Thermolyse von (Z)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (28)

Man thermolysierte jeweils 15 µl einer Stammlösung in stationärer Gasphase (20 l Pyrex-Kolben; Anfangsdruck 0.8 - 0.9 Torr), die in 90 µl n-Heptan 10 µl **28** und 2 µl Ethylbenzol als Standard enthielt. Die nach verschiedenen Zeiten entnommenen aliquoten Teile wurden in 20 µl n-Heptan aufgenommen und AGC (Säule G, 70 °C) untersucht. Die in Tab.34 aufgeführten Prozenzwerte sind die Mittelwerte aus mindestens zwei GC-Einspritzungen. Das Startmaterial besaß eine Reinheit von 99.07 %. Das E-Olefin war zu 0.37 % vertreten.

Durch Einspritzung der Lösung der vereinigten Thermolyseproben von **28** auf einer analytischen GC-Säule anderer Polarität (Säule H, 90 °C) wurde das Verhältnis der Tricyclen **30** / **31** zu 97.85 / 2.15 bestimmt. Hierbei handelte es sich um den Mittelwert zweier Einspritzungen. Anhand der AGC's konnte die Bildung des Bicyclus' **37** ausgeschlossen werden.

Tab.34: Thermolyse von **28**, T= 153.28 °C u. T= 172.53 °C

% t _r [*] t [min]	30 400	37/31 413	36 432	35 442	28 545	29 525	39 722	40 906	41 1028	EP/S
0	0.29	-	0.14	-	99.07	0.37	-	0.21	-	-
30	7.20	-	0.36	-	90.10	0.35	-	1.99	-	2.74
60	13.90	-	0.45	-	81.75	0.32	-	3.58	-	2.63
90	19.91	0.15	0.50	-	74.00	0.42	-	5.11	-	2.72
120	25.37	0.22	0.61	-	67.03	0.34	-	6.43	-	2.66
150	30.18	0.24	0.76	-	60.65	0.32	0.24	7.62	-	2.69
180	34.65	0.27	0.79	-	54.99	0.30	0.33	8.70	-	2.68
240	42.26	0.33	0.92	-	45.22	0.30	0.39	10.60	-	2.74
360	53.71	0.46	1.10	-	30.57	0.29	0.53	13.35	-	2.72
4045	77.02	0.97	1.72	0.72	-	-	0.71	16.31	2.57	2.66
30	30.67	0.33	0.50	-	59.17	0.29	-	8.42	-	2.89
60	49.40	0.53	0.69	-	34.98	-	0.62	13.22	-	2.85
90	60.18	0.70	0.80	-	21.11	-	0.77	16.45	-	2.99
120	66.78	0.71	1.00	-	12.42	-	0.91	17.98	-	2.99
150	71.23	0.73	1.18	-	7.49	-	0.92	18.45	-	2.87

* Retentionszeiten in [s], Säule G, 70 °C

6.12 Thermolyse von syn-2-Methyltricyclo[4.3.0.0^{1,3}]non-4-en (30)

Es wurden 16-40 µl einer CDCl₃ Lösung von 30 mit 1 µl Triethylamin und 0.1-0.2 µl Ethylbenzol als Standard versetzt und bei 175.09, 225.65 und 246.76 °C in statischer Gasphase thermolysiert (Anfangsdruck 0.8-1.0 Torr). Nach verschiedenen Zeiten wurden aliquote Teile entnommen, in 16 µl n-Heptan aufgenommen und AGC (Säule H, 90 °C) untersucht. Die resultierenden Prozentverhältnisse sowie die zugehörigen Retentionszeiten aller auftretenden Produkte sind in Tab.35 aufgeführt. Unter den angewandten AGC-Bedingungen haben alle Produkte verschiedene Retentionszeiten; lediglich die hier nicht auftretenden isomeren [4.2.0] Olefine 29 und 28 wären nicht voneinander getrennt. Die Reinheit des Eduktes betrug 99.9%.

Tab.35: Thermolyse von 30 bei T= 175.09, 225.65 u. 246.76 °C

% tr[s]	37 1397	30 1467	31 1535	36 1562	38 1613	Σ P/S
t [min]						
0	-	99.92	0.08	-	-	1.35
180	0.44	98.90	0.10	0.56	-	1.27
1280	3.00	92.93	0.19	3.88	-	1.14
1625	3.79	91.12	0.21	4.89	-	1.11
2055	6.14	85.65	0.30	7.93	-	1.15
3105	9.65	77.55	0.41	12.40	-	1.14
0	-	99.93	0.07	-	-	1.32
30	4.64	85.94	0.45	8.97	-	1.30
60	8.63	74.02	0.76	16.60	-	1.33
92	12.32	63.28	1.02	23.30	0.10	1.25
120	15.11	55.30	1.21	28.23	0.16	1.29
150	17.75	48.07	1.36	32.61	0.22	1.21
180	19.92	41.93	1.50	36.38	0.29	1.29
210	21.92	36.71	1.59	39.43	0.37	1.27
0	-	99.92	0.08	-	-	2.01
60	24.26	26.54	2.05	46.35	0.81	1.64
120	32.28	12.93	2.02	51.10	1.68	1.72
150	35.09	10.68	1.95	50.20	2.07	1.66
245	42.53	8.36	1.86	44.39	2.88	1.79

6.13 Präparative Thermolyse von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]-oct-7-en (29)

Eine Lösung, die ca. 50-60 µl E-Olefin **29** in 400 µl n-Heptan mit einer Isomerenreinheit von 99.23 % (Säule G, 70 °C) enthielt, wurde bei 390 °C und 0.001 Torr in 20 µl-Schritten im Strömungssystem thermolysiert und die Produkte bei -196 °C kondensiert. Die Abnahme des Edukts wurde mittels AGC (Säule G, 70 °C) verfolgt. Nach viermaligem Pyrolysieren, wobei vorher jedesmal mit HMDS desaktiviert wurde, nahm das Edukt auf 20.4 % ab und das Hauptprodukt ($t_r = 1025$ s) auf 35.3 % zu. Das AGC zeigte weitgehend dieselben Peaks wie bei der Pyrolyse von **28**. Die nachfolgenden Tabellen 36 und 37 zeigen die Zusammensetzung des Pyrolysats auf zwei verschiedenen analytischen Säulen. Über die Struktur der Pyrolyseprodukte A, B und C kann keine Aussage gemacht werden. Da sie, wenn auch untergeordnet bei der Thermolyse von **29** in statischer Gasphase in Erscheinung traten, wurden sie in die Tabellen mitaufgenommen.

Tab.36: Produktzusammensetzung u. Retentionszeiten nach Strömungspyrolyse von **29** bei 390 °C u. 10^{-3} Torr

Produkt	$t_r[s]^a)$	%
30	401	5.42
37	413	16.69
31		
36	430	7.27
38		
A	470	3.78
29	525	20.43
39	721	1.31
B	764	3.61
40	905	4.09
C	1005	0.47
41	1028	35.33

		98.40

Tab.37: Pyrolysats von **29**, Säule H, 110 °C

Produkt	$t_r[s]$	%
37	757	0.77
35	765	1.68
30	784	5.58
31	809	17.17
36	817	0.78
A	834	3.65
38	841	4.06
29	1094	19.93
39	1303	1.35
B	1366	3.68
40	1666	4.18
41	1783	36.13

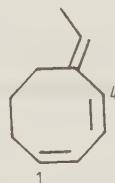
		98.96

a) Säule G, 70 °C

Da die Substanzmenge zu gering war, um das Pyrolsat analog dem ausgehend von **28** aufzutrennen, wurde es PGC (Säule 6, 85 °C) getrennt, indem man nach dem Lösungsmittel 30 min lang die Peaks des AGC's (Säule G, 70 °C) bis ca. 750 s auffing und dann 20 min lang die beiden restlichen Peaks; darunter befand sich auch das Hauptprodukt. Die zweite Fraktion wurde in CDCl_3 aufgenommen und zur Analytik verwendet. Im AGC (Säule G, 70 °C) der ersten Fraktion zeigten sich die restlichen Peaks unverändert.

(E)-5-Ethyliden-1,3-cyclooctadien (**41**)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) **41** 88.2 % ;
11.8 % **40**



δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.45-1.80	dm	5	10- H_3 , 7- H_2	$^3J_{10,9}=7.0$
2.10-2.55	m	4	6- H_2 , 8- H_2	
5.25-5.78	m	3	9- H , 3- H , 1- H	
5.90-6.25	m	2	2- H , 4- H	

IR (CDCl_3) u.a.: 3020 m, 2940 s, 2875 m, 1610 cm^{-1} .

GC-MS (70 eV): m/z % = 134 (37, M^+), 119 (47, M^+-CH_3), 106 (32), 105 (50, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$), 93 (6, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_5$), 92 (22, C_7H_8^+), 91 (100, C_7H_7^+), 79 (19, C_6H_7^+), 77 (22), 42 (22, C_3H_6^+), 40 (18, C_3H_4^+), 39 (24, C_3H_3^+).

6.14 Thermolyse von (E)-2-Ethylidenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**29**)

Es wurden 20 μl einer n-Heptan-Lösung in statischer Gasphase bei 175.24 °C thermolysiert, die 4 μl Edukt und 1 μl Ethylbenzol als Standard in 60 μl n-Heptan enthielt. Das Ausgangsmaterial bestand zu 98.05 % aus dem E-Isomeren **29**. Die nach verschiedenen Zeiten

entnommenen aliquoten Teile wurden in 14 μ l n-Heptan aufgenommen und AGC (Säule G, 70 °C) untersucht. Die in Tab.38 aufgeführten Prozentwerte sind die Mittelwerte aus zwei Einspritzungen. Drei unbekannte Thermolyseprodukte (siehe auch Pyrolyse von 29) sind unter A, B und C in diese Tabelle aufgenommen. Unter dem Restanteil verbergen sich weitere drei Produkte, die sich jedoch über den Thermolysezeitraum wenig verändern. Tab.39 zeigt vergleichend die Analyse einer Thermolyseprobe (420 min) unter anderen AGC-Bedingungen (Säule H, 110 °C).

Tab.38: Thermolyse von 29 in statischer Gasphase , T = 175.24 °C

%	30	31 ^{b)}	36/38	A	29	28	B	40	C	41		
tr ^c [s]	400	412	431	469	524	543	763	905	1005	1025	Rest	$\Sigma P/S$
t												
[min]												
0	-	-	0.15	-	98.12	0.74	-	-	-	0.15	0.84	-
30	1.23	2.59	0.34	-	88.11	0.38	-	0.23	1.41	4.94	0.77	1.48
60	2.06	5.01	0.42	-	80.37	-	0.16	0.37	1.28	9.63	0.70	1.63
90	2.71	7.21	0.48	-	73.36	-	0.19	0.42	1.20	13.76	0.68	1.59
120	3.28	9.19	0.58	0.14	66.74	-	0.23	0.55	1.08	17.50	0.71	1.66
180	4.13	12.75	0.67	0.22	55.83	-	0.35	0.67	0.90	23.97	0.53	1.60
240	4.83	15.74	0.86	0.36	46.58	-	0.42	0.88	0.73	29.07	0.55	1.57
300	5.35	18.19	1.02	0.47	38.86	-	0.51	1.04	0.58	33.45	0.56	1.58
420	6.14	21.75	1.22	0.76	27.12	-	0.59	1.56	0.40	39.95	0.52	1.60
1380 ^a	7.64	30.58	1.14	2.92	1.45	-	0.74	5.90	-	49.07	0.55	1.58

^a Probe vollständig auskondensiert

^b vergl. Tab.39; 37, das hier gleiche t_r hätte, wird nicht gebildet

^c Säule G, 70 °C

Tab.39: Thermolyseprobe von 29 (420 min), Säule H, 110 °C

Produkt	tr[s]	%
37	757	-
35	764	-
30	780	6.19
31	806	21.09
Fortsetzung s. nächste Seite		

Produkt	tr[s]	%
36	818	-
38	838	0.27
29	1090	26.86
39	1298	0.16
40	1655	1.77
41	1779	42.24
Rest	-	1.43

6.15 Präparative Thermolyse von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (24)

Es wurden 3 x 10 µl einer Thermolysestammlösung, die in 600 µl n-Heptan 5 mg Edukt (24), 6 µl C₁₅H₃₂ und 8 µl Ethylbenzol als Standards enthielt, bei 470 °C und 0.001 Torr im Strömungssystem thermolysiert, bei -196 °C auskondensiert und gaschromatographisch analysiert (Säule A).

Die Temperaturregelung während der GC-Analyse wurde von einem Temperaturprogramm übernommen (35 min 100 °C, 5 °C/min Aufheizrate, 130 min 140 °C).

In Tab.40 sind die Retentionszeiten und Prozentverhältnisse des identifizierten Substanzen angegeben.

Tab.40: Pyrolysatzusammensetzung von 24

Produkt	tr[s]	%
32	1328	28.96
22	1403	9.84
20	1515	1.74
33	1564	16.40
34	1731	1.18
23	1965	7.27
C ₁₅ H ₃₂	7002	-
24	7557	5.85

		71.24

Bei den restlichen 28.76 % handelt es sich um 19 weitere unbekannte Substanzen. Den größten Einzelanteil machte ein Peak von 5.69 % aus.

6.16 Zur Thermolyse der Furanaddukte 24 - 27

Die Thermolysen der Furanaddukte 24 - 27 wurden in 10 ml Glasampullen durchgeführt, die aufgrund der Empfindlichkeit der Edukte zuvor besonders gründlich (s. Kap. 6.1) desaktiviert worden waren. Jede Ampulle wurde mit 18 µl einer Stammlösung gefüllt, die sich aus 4-7 mg Ausgangsmaterial, 500-700 µl n-Heptan und sowohl 5-6 µl $C_{15}H_{32}$ als auch 5-8 µl Ethylbenzol als Standards zusammensetzte. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in einem thermostatisierten Ölbad im Temperaturbereich von 155.65 bis 190.51 °C bei jeweils 4 Temperaturen pro Substanz thermolysiert. Die thermolysierten Proben wurden im kaltem Zustand geöffnet und mindestens zweimal gaschromatographisch analysiert. Zur Analyse auf Säule H wurde ein Temperaturprogramm benutzt, um sowohl die Edukte wie auch die Retro-Diels-Alder-Folgeprodukte des jeweiligen Startmaterials getrennt beobachten zu können. Die letzteren waren bei einer Säulentemp. von 100 °C separiert; zur Trennung der Furanaddukte vom Standard $C_{15}H_{32}$ wurde mit 5 °C / min auf Temperaturen von 132 - 140 °C je nach Trennproblem aufgeheizt.

In der Tab.41 sind für jedes Addukt die AGC-Bedingungen, die Reinheit sowie die Retentionszeiten aller Substanzen angegeben.

Tab.41 : AGC-Bedingungen für die Furanaddukte 24 - 27
und der C_9H_{12} -Folgeprodukte

Produkt	Reinheit	AGC-Bed. (Säule H)	AGC-Bed. (Säule H, 100°C; t_R [s])	Produkte
	99.9 % (Säule C, 100 °C)	20 min 100 °C 85 min 140 °C $tr(C_{15}) = 5085$ s $tr(25) = 5596$ s	734 777	32 22

Fortsetzung s. nächste Seite

Produkt	Reinheit	AGC-Bed. (Säule H)	AGC-Bed. (Säule H, 100°C; t _r [s]	Produkte
	99.9 % (Säule C, 100 °C)	20 min 100 °C 70 min 140 °C tr(C ₁₅)= 5082 s tr(24)= 5433 s	843 869 964	20 33 34
	99.9 % (Säule C, 130 °C)	20 min 100 °C 75 min 135 °C tr(27)= 6029 tr(C ₁₅)= 6285 s	1096	23
	99.5 % (Säule C, 130 °C)	20 min 100 °C 90 min 132 °C tr(26)= 6392 s tr(C ₁₅)= 6632 s		

Um die Edukte (C₁₃H₁₆O) sowie die Thermolyseprodukte (C₉H₁₂) im richtigen Molverhältnis untereinander vergleichen zu können, wurde ein Eichfaktor nach folgender Formel bestimmt:

$$F_{AB} = \frac{G_B \times M_A \times J_A}{G_A \times M_B \times J_B}$$

mit : A= Ausgangsmaterial

B= Standard

G= gravimetrische Einwaage

M= Molmasse

I= Integralflächenwert

Dann wurde stellvertretend für die Furanaddukte die Verbindung 24, für die Thermolyseprodukte das bicyclische Olefin 20 und die Standards (C₁₅H₃₂ u. Ethylbenzol) eingewogen und unter den in Tab.41 für Edukt 24 angegebenen Bedingungen analysiert.

Aus den Integrationswerten wurde der Korrekturfaktor des tricyclischen Olefins 24 und des bicyclischen Olefins 20 gegenüber dem C₁₅-Standard errechnet. Aus dem Verhältnis dieser beiden Werte resultiert ein Korrekturfaktor (ca. 1.44), mit dem der Integralflächenwert eines C₉H₁₂-Isomers multipliziert werden muß, damit die Integralflächen von Edukt und Thermolyseprodukt gleichen Molmengen

entsprechen. Um nicht alle sechs isomeren Thermolyseprodukte mit diesem Faktor multiplizieren zu müssen, wurde nur das jeweilige Furanaddukt durch den Korrekturfaktor dividiert. Die von 100 % abweichende Reinheit des eingewogenen Olefins **20** wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Ebenso wurde z.B. nach jeder Wartungsmaßnahme am Gaschromatographen der Korrekturfaktor erneut bestimmt und daraufhin berücksichtigt.

Die Abnahme des jeweiligen Startmaterials wurde aus dem direkten Verhältnis von Edukt zu C₁₅-Standard zum selben Verhältnis der Null-Lösung ermittelt. Das Edukt-Standardverhältnis (Eo/S) der Null-Lösung ist in jeder Thermolysetabelle (s. Kap. 6.17 - 6.20) angegeben. In diesen Tabellen sind die Prozentverhältnisse der Thermolyseprodukte zusätzlich auch ohne Berücksichtigung des jeweiligen Startmaterials angegeben.

6.16.1 Kinetik der Thermolyse von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2cH,9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (25)

Tab.42: Thermolyse von **25** , T = 190.21 °C Eo/S = 1.74759

t[min]	% 32 22 20 33 34 23 25							ΣP*/S	E/S
	32	22	20	33	34	23	25		
30	0.04	5.60	44.55	-	0.14	3.64	46.04	1.09	0.804526
	**0.08	10.37	85.56	-	0.26	6.75	-		
45	0.14	10.02	50.33	0.06	0.27	6.88	32.31	1.20	0.564692
	**0.20	14.81	74.36	0.09	0.40	10.16	-		
75	0.37	20.49	50.79	0.21	0.56	13.20	14.39	1.15	0.251543
	**0.43	23.93	59.33	0.24	0.65	15.42	-		
120	1.06	33.46	38.33	0.66	0.93	20.97	4.61	1.16	0.080634
	**1.11	35.08	40.18	0.69	0.97	21.98	-		

* Eichfaktor berücksichtigt

** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.43: Thermolyse von 25 , T = 179.35 °C Eo/S = 1.74759

t	32	22	20	%	34	23	25	EP*/S	E/S
[min]				33					
45	-	2.27	32.13	-	0.06	1.70	63.84	1.15	1.11564
**	-	6.28	88.86	-	0.16	4.71	-		
60	0.04	3.61	38.12	-	0.09	2.62	55.54	1.11	0.97068
**0.09		8.13	85.75	-	0.20	5.90	-		
90	0.08	7.13	47.03	0.03	0.18	4.96	40.61	1.11	0.70962
**0.13		12.01	79.19	0.05	0.30	8.35	-		
120	0.13	10.95	51.01	0.06	0.27	7.31	30.27	1.08	0.52899
**0.19		15.71	73.16	0.08	0.38	10.49	-		
180	0.33	19.07	51.13	0.26	0.48	12.23	16.53	1.06	0.28895
**0.39		22.85	61.26	0.31	0.57	14.65	-		
240	0.63	26.17	45.25	0.30	0.66	16.77	10.24	1.21	0.17898
**0.70		29.16	50.41	0.33	0.74	18.68	-		

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.44: Thermolyse von 25 , T = 170.31 °C Eo/S = 0.684504

t [min]	%							$\Sigma P^*/S$	E/S
	32	22	20	33	34	23	25		
120	-	2.48	31.68	-	0.05	1.73	64.07	0.45	0.438533
**	-	6.90	88.15	-	0.14	4.82	-		
180	-	5.12	41.69	-	0.12	3.72	49.35	0.44	0.337809
**	-	10.11	82.32	-	0.24	7.35	-		
240	0.11	8.14	47.29	-	0.21	5.57	38.69	0.45	0.264850
**0.18		13.28	77.14	-	0.34	9.08	-		
300	0.26	10.65	46.26	0.07	0.42	11.82	30.58	0.42	0.209309
	0.38	15.34	66.64	0.10	0.60	17.02	-		

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.45: Thermolyse von 25 , T = 156.15 °C Eo/S = 1.74759

t [min]	% 32 22 20 33 34 23 25								ΣP*/S	E/S
	32	22	20	33	34	23	25			
245	-	1.43	32.40	-	-	1.15	65.02	1.16	1.36253	
**	-	4.10	92.62	-	-	3.29	-			
480	0.03	3.06	34.62	-	0.06	2.09	60.17	1.10	1.05152	
**0.07		7.68	86.91	-	0.14	5.24	-			
720	0.07	6.11	42.77	-	0.11	3.65	47.31	1.04	0.82680	
**0.13		11.59	81.18	-	0.20	6.92	-			
1260	0.18	13.85	48.35	0.06	0.25	8.04	29.29	1.02	0.51182	
**0.26		19.58	68.37	0.09	0.35	11.37	-			
1440	0.28	16.65	48.27	0.11	0.30	9.40	24.95	1.19	0.43598	
**0.37		22.19	64.32	0.14	0.40	12.52	-			

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

6.16.2 Kinetik der Thermolyse von 5-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (24)

Tab.46: Thermolyse von 24 , T= 188.90 °C Eo/S = 1.22908

t [min]	% 32 22 20 33 34 23 24								ΣP*/S	E/S
	32	22	20	33	34	23	24			
30	0.05	5.02	42.50	-	0.13	3.55	48.75	0.80	0.599121	
**0.10		9.79	82.92	-	0.26	6.92	-			
45	0.12	9.17	48.60	-	0.25	6.28	35.59	0.79	0.437490	
**0.18		14.23	75.45	-	0.39	9.75	-			
60	0.21	14.19	51.90	0.11	0.40	9.39	23.81	0.77	0.292695	
**0.28		18.62	68.12	0.14	0.52	12.33	-			
120	1.01	31.87	39.28	0.54	0.86	20.11	6.34	0.86	0.077864	
**1.08		34.03	41.94	0.58	0.92	21.47	-			

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.47: Thermolyse von 24 , T = 179.05 °C

Eo/S = 1.146513

%										
t[min]		32	33	20	33	34	23	24	$\Sigma P^*/S$	E/S
30		-	1.03	23.73	-	-	0.77	74.77	0.75	0.853773
	**	-	4.02	92.95	-	-	3.03	-		
45		-	2.14	32.02	-	-	1.54	64.30	0.73	0.737210
	**	-	6.00	89.68	-	-	4.32	-		
60		-	3.51	38.79	-	0.07	2.42	55.20	0.71	0.632878
	**	-	7.84	86.59	-	0.16	5.41	-		
90		0.08	6.75	46.74	-	0.16	4.48	41.85	0.72	0.479800
	**	0.13	11.60	80.38	-	0.27	7.70	-		
105		0.09	8.46	48.88	-	0.20	5.68	36.71	0.72	0.420895
	**	0.15	13.36	77.23	-	0.31	8.97	-		

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.48: Thermolyse von 24 , T = 169.52 °C

Eo/S = 1.22908

t [min]	%								E/S
	32	22	20	33	34	23	24	$\Sigma P^*/S$	
30	-	0.18	9.30	-	-	0.78	89.74	0.86	1.103027
**	-	1.76	90.64	-	-	7.60	-		
60	-	0.70	17.71	-	-	0.83	79.77	0.93	0.980377
**	-	3.45	92.46	-	-	4.10	-		
185	0.13	5.06	40.24	-	0.18	5.47	48.93	0.76	0.601368
**0.25	9.90	78.80	-	0.35	10.71	-			
300	0.17	11.10	49.60	0.05	0.25	7.14	31.72	0.77	0.389828
**0.25	16.25	72.64	0.07	0.36	10.45	-			
420	0.29	17.65	50.64	0.13	0.38	11.09	19.84	0.76	0.243856
**0.36	22.02	63.17	0.16	0.47	13.84	-			

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.49: Thermolyse von 24 , T = 155.65 °C Eo/S = 1.10152

t	%								
[min]	32	22	20	33	34	23	24	$\Sigma P^*/S$	E/S
120	-	0.25	12.18	-	-	0.35	87.22	0.75	0.960752
**	-	1.98	95.29	-	-	2.74	-		
300	-	1.20	24.34	-	-	0.73	73.72	0.76	0.812069
**	-	4.58	92.63	-	-	2.79	-		
420 [#]	0.20	2.13	29.81	-	-	1.22	66.64	0.91	0.815028
**0.61	6.37	89.36	-	-	3.67	-			
540	-	3.35	35.44	-	-	2.16	59.05	0.83	0.650472
**	-	8.18	86.55	-	-	5.28	-		
720	0.03	5.43	42.21	-	0.08	3.40	48.85	0.89	0.538124
**0.06	10.62	82.53	-	0.16	6.64	-			

* Eichfaktor berücksichtigt # Eo/S = 1.22302

** jeweils % Isomer ohne Edukt

6.16.3 Kinetik der Thermolyse von 8-Methylen-13-oxa-(1rH,2tH,9cH)-tricyclo[8.2.1.9^{2,9}]trideca-3,11-dien (27)

Tab.50: Thermolyse von 27, T= 190.51 °C, Eo/S = 3.78788

t	% 32 22 20 33 34 23 27								ΣP*/S	E/S
[min]										
30	0.16	1.63	14.93	-	0.44	10.56	72.29	2.48	2.73808	
	**0.57	5.88	53.87	-	1.57	38.12	-			
45	0.32	3.35	19.15	0.04	0.65	15.64	60.88	2.47	2.30615	
	**0.82	8.56	48.95	0.10	1.66	39.97	-			
60	0.59	5.47	21.51	0.05	0.82	19.82	51.73	2.44	1.95954	
	**1.23	11.33	44.57	0.11	1.70	41.07	-			
90	1.20	10.17	23.63	0.12	1.17	27.37	36.35	2.38	1.37708	
	**1.89	15.98	37.12	0.19	1.84	43.01	-			
120	2.00	14.84	22.44	0.25	1.43	32.98	26.10	2.26	0.98866	
	**2.70	20.08	30.36	0.34	1.93	44.63	-			
180	4.04	22.03	16.60	0.59	1.84	42.01	12.89	2.25	0.48830	
	**4.64	25.29	19.06	0.68	2.11	48.23	-			

* Eichfaktor wurde berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.51: Thermolyse von 27, T= 179.05 °C Eo/S = 1.421054

t	% 32 22 20 33 34 23 27								ΣP*/S	E/S
[min]										
30	-	0.27	6.97	-	0.14	4.16	88.46	0.96	1.257041	
	**	2.38	60.39	-	1.17	36.05	-			
45	-	0.59	9.74	-	0.19	6.12	83.36	0.96	1.184545	
	**	3.56	58.53	-	1.16	36.76	-			
60	0.10	1.00	12.19	-	0.29	8.13	78.29	0.95	1.112489	
	**0.47	4.62	56.15	-	1.35	36.72	-			
90	0.18	2.08	16.20	-	0.44	11.98	69.14	0.93	0.982487	
	**0.57	6.73	52.48	-	1.41	38.83	-			
120	0.32	3.42	18.86	-	0.57	15.10	61.74	0.94	0.877317	
	**0.83	8.93	49.30	-	1.48	39.47	-			
140	0.43	4.40	20.41	-	0.66	17.55	56.56	0.92	0.803693	
	**0.99	10.13	46.98	-	1.51	40.40	-			

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.52: Thermolyse von 27 , T= 155.1 °C Eo/S = 3.78788

t	%								
[min]	32	22	20	33	34	23	27	ΣP*/S	E/S
45	-	-	2.00	-	-	1.20	96.80	2.50	3.66657
**	-	-	62.43	-	-	37.58	-		
240	0.04	0.23	6.03	-	0.13	4.07	89.51	2.50	3.390575
**0.34	2.19	57.46	-	1.21	38.81	-			
420	-	0.66	9.80	-	0.18	6.44	82.93	2.49	3.141380
**	-	3.84	57.42	-	1.03	37.72	-		
600	0.13	1.29	12.90	-	0.25	8.83	76.59	2.48	2.90118
**0.55	5.49	55.12	-	1.06	37.70	-			

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.53: Thermolyse von 27 , T= 169.52 °C Eo/S = 3.78788

t	32	22	20	33	34	23	27	ΣP*/S	E/S
[min]									
30	-	0.03	1.99	-	0.02	1.18	96.80	2.57	3.66660
**	-	0.95	62.26	-	0.70	36.92	-		
45	0.03	0.10	4.00	-	0.06	2.39	93.42	2.54	3.53882
**0.40		1.53	60.89	-	0.97	36.42	-		
60	0.03	0.20	5.73	-	0.12	3.45	90.49	2.50	3.42763
**0.29		2.05	60.27	-	1.21	36.28	-		
240	0.23	2.47	16.38	-	0.41	12.30	68.22	2.47	2.58413
**0.71		7.77	51.53	-	1.28	38.72	-		
360	0.46	4.86	20.07	0.04	0.61	17.88	55.79	2.44	2.11320
**1.05		10.99	45.39	0.08	1.38	40.45	-		

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

6.16.4 Kinetik der Thermolyse von 8-Methylen-13-Oxa-(1rH,2cH,
9tH)-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (26)

Tab.54: Thermolyse von 26 , T= 189.29 °C Eo/S = 1.85491

t	32	22	20	33	% 34	23	26	EP*/S	E/S
[min]									
15	-	0.34	6.97	-	0.15	4.52	88.03	1.20	1.63286
**	-	2.81	58.20	-	1.26	37.73	-		
30	0.13	1.14	11.48	-	0.34	8.83	78.08	1.18	1.44831
**	0.59	5.20	53.39	-	1.55	40.29	-		
45	0.25	2.25	14.42	0.02	0.52	12.51	70.05	1.17	1.29932
**	0.84	7.51	48.13	0.07	1.72	41.75	-		
60	0.42	3.67	16.72	0.04	0.67	16.08	62.42	1.17	1.157585
**	1.11	9.76	44.49	0.11	1.77	42.78	-		
90	0.87	6.92	19.06	0.09	0.96	22.75	49.38	1.16	0.91589
**	1.72	13.66	37.65	0.17	1.90	44.93	-		
120	1.50	10.40	19.53	0.16	1.19	28.32	38.92	1.17	0.72191
**	2.45	17.02	31.98	0.26	1.95	46.36	-		

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.55: Thermolyse von 26 , T= 178.85 °C Eo/S = 1.43857

t	32	22	20	33	% 34	23	26	EP*/S	E/S
[min]									
30	0.06	0.25	6.05	-	0.14	3.91	89.60	0.96	1.28901
**	0.53	2.39	58.16	-	1.31	37.61	-		
60	0.09	0.77	9.78	-	0.26	7.21	81.90	0.94	1.17815
**	0.48	4.27	54.03	-	1.42	39.82	-		
90	0.20	1.58	12.82	-	0.37	10.10	74.93	0.93	1.07794
**	0.79	6.32	51.15	-	1.47	40.29	-		
120	0.31	2.57	14.98	-	0.50	13.46	68.20	0.90	0.98104
**	0.98	8.07	47.09	-	1.57	42.31	-		
150	0.46	3.69	16.63	-	0.61	16.06	62.56	0.90	0.89991
**	1.23	9.85	44.41	-	1.62	42.89	-		
210	0.80	6.31	18.78	0.09	0.79	21.37	51.86	0.89	0.74610
**	1.66	13.10	39.01	0.18	1.64	44.40	-		

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.56: Thermolyse von 26 , T= 169.12 °C Eo/S = 1.43857

t [min]	% 32 22 20 33 34 23 26								EP*/S	E/S
120	0.08	0.62	8.97	-	0.18	6.22	83.93	0.95	1.207330	
	**0.51	3.88	55.81	-	1.09	38.72	-			
303	0.34	2.81	15.13	-	0.50	13.63	67.60	0.90	0.972518	
	**1.04	8.67	46.71	-	1.54	42.08	-			
420	0.56	4.82	17.18	-	0.61	17.65	59.19	0.91	0.851441	
	**1.37	11.81	42.09	-	1.50	43.24	-			
480	0.72	5.83	17.80	-	0.67	19.97	55.02	0.89	0.791491	
	**1.59	12.97	39.57	-	1.49	44.39	-			
540	0.82	7.02	18.30	0.10	0.75	21.52	51.50	0.88	0.740920	
	**1.79	14.47	37.74	0.21	1.54	44.37	-			

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

Tab.57: Thermolyse von 26 ; T=156.76 °C Eo/S = 1.43857

t [min]	% 32 22 20 33 34 23 26								EP*/S	E/S
240	0.05	0.23	5.34	-	0.09	3.39	90.90	0.97	1.30771	
	**0.55	2.48	58.65	-	1.01	37.32	-			
420	0.05	0.60	8.14	-	0.18	5.74	85.29	0.95	1.22693	
	**0.37	4.10	55.36	-	1.19	38.99	-			
960	0.29	2.54	13.48	-	0.37	11.78	71.53	0.91	1.02906	
	**1.03	8.93	47.35	-	1.31	41.38	-			
1500	0.58	5.11	16.55	0.03	0.52	17.83	59.38	0.87	0.85421	
	**1.43	12.59	40.74	0.08	1.29	43.89	-			
1800	0.84	6.98	17.55	-	0.61	20.33	53.70	0.88	0.77248	
	**1.82	15.08	37.90	-	1.31	43.90	-			

* Eichfaktor berücksichtigt ** jeweils % Isomer ohne Edukt

6.17 Thermolyse von Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (12) in Gegenwart von Furan

Es wurden 380 µl bicyclisches Olefin **12**, das in einer Reinheit von 99.31 % (Säule A, 110 °C ; 0.67 % COD) vorlag, und 3 ml frisch dest. Furan in eine 10 ml Glasampulle eingeschmolzen und in einem Autoklaven bei ca. 200 °C 5.5 h thermolysiert. Als umgebendes Medium für die Ampulle diente Xylol. Der Ampulleninhalt (stark gelb, flüssig) wurde anschließend kurzwegdestilliert und das Destillat auf verschiedenen AGC-Säulen untersucht. Auf Säule A (110 °C) war neben Furan und Anteilen mit sehr kurzen Retentionszeiten 95.80 % bicyclisches Olefin **12** und 4.20 % COD ausgewiesen; Furanaddukte an trans-Cycloocten waren unter den AGC-Bedingungen nicht zu beobachten.

Analyse des Kurzwegdestillats auf einer kürzeren Säule (Säule I, 110 °C) ergab folgende Zusammensetzung (Tab.58). Dort sind die Produktverhältnisse mit und ohne Berücksichtigung des Startmaterials angegeben.

Tab.58: GC-Analyse des KW-Destillats (Säule I, 110 °C)

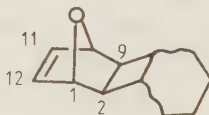
Produkt	tr[s]	% mit Edukt	% ohne Edukt
12	29	72.30	-
78	676	8.75	31.60
59	1191	9.26	33.41
58	1268	9.17	33.09
		-----	-----
		99.48	98.10

Die Analyse des Destillats bei 130 °C Säulentemperatur (Säule I) ergab keinen Hinweis auf weitere Produkte. Der in Chloroform aufgenommene Destillationsrückstand zeigte unter diesen AGC-Bedingungen keinen Peak. Die PGC-Trennung des KW-Destillats wurde auf Säule 5 (160 °C) vorgenommen. Es wurden 2 Fraktionen (tr(**78**)= 30 min ; tr(**58/59**)= 47 min) aufgefangen, in CDCl₃ aufgenommen und auf Säule I (100 °C) analysiert. Die erste Fraktion enthielt in einer Reinheit von 97.7 % Produkt **78**. Bei der zweiten Fraktion handelte es sich um ein 1:1 Gemisch von **58** und **59** und einem geringen Anteil

(5.2 %) an 78. Das aus zwei Ansätzen vereinigte 1:1 Gemisch von 58 und 59 wurde erneut PGC getrennt (Säule 3, 135 °C; tr(59)= 51 min, tr(58)= 58 min). Von jedem Produkt erhielt man ca. 20-30 mg.
 Reinheit 59 99.9 % (Säule J, 100 °C)
 Reinheit 58 96.1 % (Säule J, 100 °C ; 3.9 % 59)

13-Oxa-(1rH,2cH,3 $\bar{c}$ H,8 $\bar{c}$ H,9cH)-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{2,8}]tridec-11-en (78)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) 78



δ [ppm]	Sign.-form	Prot.zahl	Zuordnung	Koppl.Konst. (Hz)
1.05-1.98	m	12	2-H,9-H	
1.83	s(br)	4	3-H,8-H,4-7-H ₂	
4.70	s m.Fk.(t)	2	1-H*,10-H*	$J \leq 1$
6.15	s m.Fk.(t)	2	11-H,12-H	$J \leq 1$

* Stereochemische Zuordnung wurde getroffen, da bei 1-H und 10-H keine 4.5-5.0 Hz-Koppl. zu erkennen ist.

13-Oxa-(1rH,2tH,9cH)tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (59)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) 59



δ [ppm]	Sign.-form	Prot.zahl	Zuordnung*	Koppl.Konst. (Hz)
1.10-2.45	m	9	9-H,5-8-H ₂	
2.85	m	1	2-H	
4.50	s m.Fk.	1	10-H	$J \approx 1.3$
Fortsetzung s. nächste Seite				

δ [ppm]	Sign.-form	Prot.zahl	Zuordnung*	Koppl.Konst. (Hz)
4.86	d	1	1-H	$^3J_{1,2}=4.5$
4.98-5.28	ddt	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.3$ $^3J_{3,2}=5.5$ $^4J_{3,5}\approx 1.3-1.5$
5.28-5.65	m	1	4-H	
6.30	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5.8$ $^3J_{12,1}=1.5$
6.50	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=5.8$ $^3J_{11,10}=1.8$

* vgl. insbes. 400 MHz- ^1H -NMR (Kap. 6.4.3)

13-Oxa-(1rH,2cH,9tH)tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]trideca-3,11-dien (58)

^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3) 58



δ [ppm]	Sign.-form	Prot.zahl	Zuordnung*	Koppl.Konst. (Hz)
0.70	"qd"	1	8-H	$^3J_{8,7}\approx 12$ $J=4$
1.10-2.42	m	9	2-H,9-H 8-H,5-7-H ₂	
4.65	s m.Fk.	1	1-H	$J=1$
4.78	d m.Fk.	1	10-H	$^3J_{10,9}=4.1$
5.30-5.80	m	2	3-H,4-H	
6.20	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=5.9$ $^3J_{11,10}=1.5$
6.42	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5.9$ $^3J_{12,1}=1.7$

* vgl. insbes. 400 MHz- ^1H -NMR (Kap. 6.4.3)

MS (70 eV) 58/59 m/z % = 176 (0.6, M^+), 133 (1.4, $M^+ - C_3H_7$), 108 (60, $C_8H_{12}^+$), 93 (64), 81 (26, $C_5H_5O^+$), 80 (70), 79 (100, $C_6H_7^+$), 77 (26, $C_6H_5^+$), 68 (14, $C_4H_4O^+$), 67 (50), 41 (30, $C_3H_5^+$), 39 (35, $C_3H_3^+$).

6.18 Thermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20) in Gegenwart von Furan

6.18.1 Präparative Thermolyse

Es wurden 100 μ l bicyclisches Olefin **20** (Säule A, 110 °C 90 %) zusammen mit 2 ml frisch dest. Furan in eine 10 ml Glasampulle eingeschmolzen und 2.5 h bei ca. 190 °C in einem Autoklaven thermolysiert. Als umgebendes Medium diente Xylol. Der Ampulleninhalt wurde nach Beendigung der Thermolyse am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand anschließend kurzwegdestilliert (ca. 200 °C Ölbadtemp., 0.001 Torr).

Laut AGC (Säule C, 100 °C) bestand das Destillat außer aus Furan und den zu erwartenden Isomerisierungsprodukten zu 86.7 % bzw. (Säule J, 100 °C) zu 88.0 % ($tr(\mathbf{24}) = 2425$ s, 43.2% ; $tr(\mathbf{25}) = 2682$ s, 44.8 %) aus den Furanaddukten **25** und **24**. Analyse des Destillats auf Säule A (110 °C) zeigte das Vorhandensein aller Thermolyseprodukte von **20** an.

Der Rückstand wurde durch PGC (Säule 3, 145 °C, $tr(\mathbf{24}) = 60$ min, $tr(\mathbf{25}) = 69$ min) aufgetrennt. Die jeweils erhaltenen ca. 3-5 mg Substanz wurden in $CDCl_3$ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen.

Reinheit **24** : > 99 % (Säule C, 110 °C)

Reinheit **25** : 75.5 % (Säule C, 110 °C ; 24.5 % **24**)

Durch mehrmalige PGC-Trennung von **25** konnte die Reinheit erhöht werden.

Die gemessenen 1H -NMR-Spektren (80 MHz) sind prinzipiell identisch mit denen von unabhängig synthetisiertem Material (s. Kap. 6.4.7).

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 24

δ [ppm]	Sign.- form	Prot. zahl	Zuordnung*	Koppl.Konst. (Hz)
1.05-2.38	m	5	9-H, 7-8-H ₂	
2.38-2.65	m	2	6-H ₂	
2.93-3.20	m	1	2-H	
4.58	s	1	10-H	
4.95	dm	3	1-H, 13-H, 14-H	$d \approx 4$
5.20	dd	1	3-H	$^3J_{3,4} = 11.6$
				$^3J_{3,2} = 6.2$
6.00	dd	1	4-H	$^3J_{4,3} = 11.6$
				$^4J_{4,2} = 2.1$
6.35	dd	1	12-H	$^3J_{12,11} = 5.9$
				$^3J_{12,1} = 1.6$
6.52	dd	1	11-H	$^3J_{11,12} = 5.9$
				$^3J_{11,10} = 1.6$

* vergl. auch 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ (Kap. 6.4.7). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) 25

δ [ppm]	Sign. form	Prot. zahl	Zuordnung*	Koppl.Konst. (Hz)
0.80	qd	1	8-H	$q = 12.1, d = 3.5$
1.05-1.95	m	3	7-H, 8-H, 9-H	
1.95-2.56	m	4	2-H, 6-H ₂ , 7-H	
4.65-4.85	dm	2	1-H, 10-H	$d = 4.7$
4.90	s	2	13-H, 14-H	

Fortsetzung s. nächste Seite

δ [ppm]	Sign. form	Prot. zahl	Zuordnung*	Koppl.Konst. (Hz)
5.65	dd	1	3-H	$^3J_{3,4}=11.6$ $^3J_{3,2}=5.8$
6.02	dd	1	4-H	$^3J_{4,3}=11.6$ $^4J_{4,2}=2.1$
6.22	dd	1	11-H	$^3J_{11,12}=5.8$ $^3J_{11,10}=1.6$
6.42	dd	1	12-H	$^3J_{12,11}=5.8$ $^3J_{12,1}=1.6$

* vergl. auch 400 MHz- ^1H -NMR (Kap. 6.4.7).

6.18.2 Vergleichsthermolyse von cis-2-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (20)

Es wurde zunächst eine Referenzlösung hergestellt, die die vier möglichen, unabhängig synthetisierten Furanaddukte **24** - **27** enthielt, die eventuell auch bei der Thermolyse von **20** in Gegenwart von Furan gebildet werden sollten.

Zur zweifelsfreien Identifizierung der Furanaddukte sowie auch der konkurrierend zu erwartenden C_9H_{12} -Thermolyseprodukte von **20** wurden $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ und Ethylbenzol als Standards zu der n-Heptan-Lösung gegeben. Mit Hilfe eines Temperaturprogramms konnten AGC-Bedingungen geschaffen werden, (Säule H, 20 min 100 °C, 5 °C / min Aufheizphase, 100 min 130 °C), unter denen sowohl die vier Furanaddukte wie auch alle C_9 -Thermolyseprodukte von **20** getrennt zu beobachten waren.

Die Abfänglösung bestand aus 50 μl n-Heptan, 300 μl Furan, 5 μl Ethylbenzol, 3 μl $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ und 9 μl Methylenbicyclo[4.2.0]oct-7-en (**20**) (Säule H, 100 °C, 91.7 μg).

Die Lösung wurde in eine desaktivierte 10 ml Glasampulle eingeschmolzen und 340 min bei 188.7 °C im Ölbadthermostaten thermolytisch.

Das zuvor ermittelte Verhältnis von Summe-Edukt zu $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ -Standard in der Ausgangslösung betrug 1.96. Die Auswertung des Gaschromato-

gramms erfolgte analog wie bei der Thermolyse der Furanaddukte (vgl. Kap. 6.16), d.h. bei der Berechnung des prozentualen Anteils an Furanaddukten wurde ein Eichfaktor von 1.44 berücksichtigt. Die Ergebnisse der AGC-Analyse gibt Tab.59 wieder.

Tab.59: Abfänglösung der Produkte aus 20 in Gegenwart von Furan; 340 min , 188.7 °C

Produkt	tr[s]	%
32	630	9.65
22	787	38.79
20	844	4.70
33	871	5.19
34	965	2.10
23	1110	39.17
27	6337	-
26	6426	-
C ₁₅ H ₃₂	6805	-
24	7004	0.22
25	7218	0.18
Σ P/C ₁₅ H ₃₂		1.44

Obwohl der prozentuale Anteil der Furanaddukte 24 und 25 gering ist, konnte das Vorhandensein dieser, wie auch das Fehlen von 26 und 27 durch direkten Vergleich der AGC's eindeutig gezeigt werden.

6.18.3 Thermolyse von 20 in Gegenwart von Furan unter hohem Druck

Zur Thermolyse wurde eine Stammlösung angesetzt, von der jeweils 50 µl in einen, an einem Ende zugeschmolzenem, Teflonschlauch gefüllt wurde. Man entgaste die Lösung 5 - 10 min im Ultraschallbad und überschichtete sie mit Argon bevor das andere Ende ebenfalls zugeschmolzen wurde. Dieser Schlauch wurde, um den Inhalt vor eventuell eindringendem Druckmedium zu schützen, in einen zweiten

Schlauch eingeschmolzen. Diese Proben thermolysierte man in einer Hochdruckapparatur (bis 7 kbar) unter definiertem Druck und Temperaturbedingungen⁹⁶).

Nach beendeter Thermolyse wurde der Schlauchinhalt unter AGC-Bedingungen analysiert, die das gleichzeitige Beobachten der Furanaddukte wie auch der Thermolyseprodukte von 20 ermöglichte (vergl. Kap. 6.22.2). Vor bzw. direkt nach der Analyse der Hochdruckprobe wurde die Referenzlösung, die vier Furanaddukte und Standards enthielt, erneut untersucht. Das eingesetzte Edukt 20 besaß eine Reinheit von 95 % (Säule H, 100 °C). Die Ergebnisse der einzelnen Druckversuche sind in Tab.60 zusammengefaßt.

Die ungefähren Volumenanteile von Edukt zu Furan bzw. n-Heptan sind in der Spalte "Bedingungen" angegeben. Das Lösungsmittel n-Heptan wurde in einigen Fällen zugegeben, um das Konzentrationsverhältnis von Furan gegenüber 20 zu verändern; ein Überschuß an Abfänger war in jedem Fall vorhanden. Die Hochdruckthermolyse von Furan und n-Heptan im Verhältnis 1:1 (140 °C, 65 h, 6.9 kbar) ergab unter den AGC-Bedingungen keine neuen Produkte.

Tab.60: Druckversuche mit 20 und Furan

Bedingungen	Furanaddukte				Edukt 20	Thermolyse- prod. von 20	Standard
	25	24	27	26			
20, Furan							
1 : 22	+	+	-	-	+	- *	+
80 °C, 24 h							
6.2 kbar							
20, Furan, n-C ₇							
1 : 3 : 25	+	+	-	-	+	+	+
80 °C, 24 h,							
6.6 kbar							
20, Furan, n-C ₇							
1 : 20 : 40	+	+	-	-	+	- *	+
80 °C, 50.5 h,							
6.5 kbar							

Fortsetzung s. nächste Seite

Bedingungen	Furanaddukte				Edukt 20	Thermolyse- prod. von 20	Standard
	25	24	27	26			
20 n-C ₇							
1 : 30					+	**	+
140 °C, 25 h,							
6.2 kbar							

25, 24, 27, 26, n-C ₇							
	+	+	+	+	+	+	+
140 °C, 25 h,							
6.2 kbar							

20, Furan							
1 : 22	-	-	-	-	-	*	+
182 °C, 8.5 h,							
6.8 kbar							

20, Furan							
1 : 22	-	-	-	-	-	*	+
140 °C, 65 h,							
6.9 kbar							

+, - := vorhanden bzw. nicht vorhanden

** das Verhältnis P/S ist um ca. 30 % gefallen

* offenbar polymerisiert; bei jedem Versuch fiel auch festes Material an.

7. Verwendete Konstanten

Bei allen Rechnungen wurden folgende Konstanten bzw. Umrechnungsfaktoren benutzt¹⁰⁰⁾:

Konstanten

Gaskonstante :	$R = 1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 8.3243 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Boltzmann'sche Konstante:	$k_B = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum :	$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Energie :	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
Temperatur :	$0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Druck :	$1 \text{ Torr} = 133.322 \text{ nm}^{-2}$

8. Literaturverzeichnis

- 1) R.B.Woodward, R.Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 2) W.R.Dolbier, H.Koroniak, D.J.Burton, A.R.Bailey, G.S.Shaw, S.W.Hansen, J.Am.Chem.Soc.106 (1984) 1871.
- 3) a: N.G.Rondan, K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc.107 (1985) 2099.
 b: K.Rudolf, D.C.Spellmeyer, K.N.Houk, J.Org.Chem.52 (1987) 3708.
 c: W.Kirmse, N.G.Rondan, K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc.106 (1984) 7979.
- 4) a: J.I.Braumann, D.M.Golden, J.Am.Chem.Soc.90 (1968) 1920.
 b: E.C.Lipton, Tetrahedron Lett. (1968) 4209.
 c: A.Dahmen, R.Huisgen, Tetrahedron Lett. (1969) 1465.
 d: K.Hsu, R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff, J.Am.Chem.Soc.94 (1972) 5639.
 e: J.Breulet, H.F.Schaefer, J.Am.Chem.Soc. 106 (1984) 1221.
- 5) a: J.I.Braumann, D.M.Golden Trans.Faraday Soc. 65 (1969) 464.
 b: G.D.Andrews, J.E.Baldwin, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 4833.
- 6) M.J.Goldstein, R.S.Light, M.S.Lipton, J.Am.Chem.Soc. 98 (1976) 5717.
- 7) K.Loosen, Dissertation, Bochum 1979.
- 8) D.Hasselmann, K.Loosen, Angew.Chem. 90 (1978) 641; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 17 (1978) 606.
- 9) G.R.Branton, H.M.Frey, D.C.Montague, I.D.R.Stevens, Trans.Faraday.Soc.62 (1966) 659.
- 10) M.R.Willcott, E.Goerland, Tetrahedron Lett. (1966) 6341.
- 11) J.E.Baldwin, M.S.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 668; 93 (1971) 3969.
- 12) J.J.Gajewski, "Hydrocarbon Thermal Isomerisations", Academic Press, New York 1981.
- 13) E.W.Otterbacher, J.J.Gajewski, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981) 5862.
- 14) G.R.Branton, H.M.Frey, R.F.Skinner, Trans.Faraday.Soc. 62 (1966) 1546.
- 15) a: J.S.Mc Conaghy, Jr., J.J.Bloomfield, Tetrahedron Lett. (1969) 3719.
 b: J.J.Bloomfield, J.S.Mc Conaghy, Jr., A.G.Hortmann, Tetrahedron Lett. (1969) 3723.
- 16) K.M.Shumate, P.N.Neumann, G.J.Fonken, J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 3996.
- 17) R.S.H.Liu, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 112.
- 18) D.S.Glass, R.S.Boikess, S.Winstein, Tetrahedron Lett. (1966) 999.

- 19)a: W.R.Roth, B.Peltzer, *Angew.Chem.* 76 (1964) 378; *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.* 3 (1964) 440.
 b: W.R.Roth, *Lieb. Ann.Chem.* (1964) 25.
- 20) J.E.Baldwin, M.S.Kaplan, *J.Am.Chem.Soc.* 94 (1972) 4696.
- 21)a: W.G.Dauben, D.M.Michno, E.G.Olsen, *J.Am.Chem.Soc.* 103 (1981) 687.
 b: W.G.Dauben, D.M.Michno, *J.Am.Chem.Soc.* 103 (1981) 2284.
- 22) R.Isaksson, J.Roschester, J.Sandström, L.G.Westrand, *J.Am. Chem.Soc.* 107 (1985) 4074.
- 23) E.M.Hoppe, *Diplomarbeit*, Bochum 1983.
- 24)a: B.Muskulus, *Dissertation*, Bochum 1983.
 b: W.R.Roth, F.-G.Kläerner, W. Grimme, H.G. Köser, R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B.P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem.Ber.* 116 (1983) 2717.
- 25) R.L.Cargill, J.W.Crawford, *J.Org.Chem.* 35 (1969) 356.
- 26) E.W.Garbisch, *J.Org.Chem.* 30 (1965) 2109.
- 27) J.Esser, *Dissertation*, Bochum 1977.
- 28) H.O.House, T.H. Cronin, *J.Org.Chem.* 30 (1965) 1061.
- 29) H.O.House, "Modern Synthetic Reactions", 2nd Ed., W.A.Benjamin, INC. Menlo Park, California 1972.
- 30) E.J.Corey, M.Chaykowsky, *J.Am.Chem.Soc.* 87 (1965) 1353.
- 31)a: G.Wittig, H.Eggers, P.Duffner, *Lieb. Ann.Chem.* 619 (1958) 10.
 b: H.J.Bestmann, *Angew.Chem.* 77 (1965) 609, 651, 850; *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.* 4 (1965) 583, 645, 830.
- 32)a: D.H.Williams, J.Flemming, "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", Thieme 1979.
 b: H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag, 1983.
- 33)a: R.Benn, H.Günther, *Angew.Chem.* 95 (1983) 381, *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.* 22 (1983) 390.
 b: H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew.Chem.* 100 (1988) 507.
- 34) R.H.Shapiro, *Organic-Reactions* 23 (1976) 405.
- 35)a: W.Kirmse, H.Jendralla, *Chem.Ber.* 111 (1978) 1857.
 b: W.Kirmse, H.Jendralla, *Chem.Ber.* 111 (1978), 1873.
 c: H.Hart, M.Suzuki, *Tetrahedron Lett.* (1975) 3447.
 d: P.E.Eaton, K.Liu, *J.Am.Chem.Soc.* 87 (1965) 2052.
- 36) Y.Inoue, Y.Daino, S.Hagiwara, H.Nakamura, T.Hahnshi, *J.Chem. Soc., Chem.Comm.* (1985) 804.
- 37) M.Hesse, H.Meier, B.Zech, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme 1979.
- 38)a: D.Hasselmann, *Habilitationsschrift*, Bochum 1976.
 b: D. Hasselmann, *Angew.Chem.* 87 (1975) 252; *Angew.Chem.Int.Ed. Engl.* 14 (1975) 257.
- 39) D.R.Morton, N.J.Turro, *J.Am.Chem.Soc.* 95 (1973) 3947.
- 40)a: E.J.Corey, J.Kang, *J.Am.Chem.Soc.* 104 (1982) 4724.
 b: E.J.Corey, J.Kang, K.Kyler, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 555.

- 41)a: C.R.Johnson, J.R.Shanklin, R.A.Kirchhoff, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973) 6462.
b: C.R.Johnson, Aldrichimica Acta 18 (1985) 3.
c: D.J.Ager, Synthesis (1984) 384.
- 42) T.Echter, H.Meier, Chem.Ber. 118 (1985) 182.
- 43)a: K.Bowden, I.M.Heilbron, E.R.H.Jones, B.C.L.Weidon, J.Chem. Soc. (1946) 39.
b: N.Hanold, H.Meier, Chem.Ber. 118 (1985) 198.
- 44) U.Matsumoto, A.Sera, Synthesis (1985) 999.
- 45) W.Cooper, W.D.Walters, J.Am.Chem.Soc. 80 (1958) 4220.
- 46) R.J.Ellis, H.M.Frey, J.Chem.Soc. (1964) 4181.
- 47) W.v.E.Doering, W.R.Roth, R.Breuckmann, L.Figge, H.W.Len-
nartz, W.D.Fessner, H.Prinzbach, Chem.Ber. 121 (1988) 1.
- 48) V.A. Mironow, A.D.Fedorowich, A.A.Akhrem, Russ.Chem.Rev.50
(1981) 666.
- 49) W.v.E.Doering, G.H.Beasley, Tetrahedron 29 (1973) 2231.
- 50) A.B.Trenwith, J.Chem.Soc.Faraday Trans.1 78 (1982) 3131.
- 51) B.S.Rabinovitch, K.W.Michel, J.Am.Chem.Soc. (1959) 5065.
- 52) A.C.Cope, E.M.Hardy, J.Am.Chem.Soc. 62 (1940) 441.
- 53) M.Dollinger, W.Henning, W.Kirmse, Chem.Ber. 115 (1982) 2309.
- 54) J.J.Gajewski, Acc.Chem.Res. 13 (1980) 142.
- 55)a: M.Yamamoto, N.Nishikawa, S.Aono, Bull.Chem.Soc.Jpn. 58
(1985) 3176.
b: M.J.S.Dewar, F.E.Healy, J.Am.Chem.Soc.Faraday Trans.2 80
(1984) 227.
- 56) C.W.Spangler, Chem.Rev. 76 (1976) 187.
- 57)a: E.Ciganek, Org.React. 32 (1984) 1.
b: G. Brieger, J.N. Bennet, Chem.Rev. 80 (1980) 63.
- 58) J.Sauer, R.Sustmann, Angew. Chem. 92 (1980) 773; Angew.Chem.
Int. Ed.Engl. 19 (1980) 779.
- 59) T.Hudlicky, T.M.Kutchau, S.M.Naqvi, Org.React. 33 (1985)
247.
- 60) E.M.Mil'vitskaya, A.V.Tarakanova, A.F.Plate, Russ.Chem.Rev.
45 (1976) 469.
- 61)a: R.F.Heldeweg, H.Hogeveen, L.Zwart, Tetrahedron Lett. (1977)
2535.
b: H.Hogeveen, L.Zwart, J.Org.Chem. 44 (1979) 1365.
- 62) M.Glunz, Diplomarbeit, Bochum 1988 (in Vorbereitung).
- 63) G.Ohloff, Tetrahedron Lett. (1965) 3795.
- 64)a: R.J.Ellis, H.M.Frey, J.Chem.Soc.Suppl.I (1964) 5578.
b: W.R.Roth, J.König, Lieb.Ann.Chem. 688 (1965) 28.
- 65)a: D.H.Wertz, N.L.Allinger, Tetrahedron 30 (1974) 1579.
b: C.A.Kingsbury, J.Chem.Educ. 56 (1979) 431.
c: R.M.Pitzer, Acc.Chem.Res. 16 (1983) 207.
- 66) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", John Wiley & Sons,
New York 1976.
- 67) D.K.Klipa, H.Hart, J.Org.Chem. 46 (1981) 2815.

- 68) M.S.Newman, J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 4740.
- 69) N.E.Schore, M.C.Croudace, J.Org.Chem. 46 (1981) 5436.
- 70) G.L.Closs, L.Closs, W.Böll, J.Am.Chem.Soc. 85 (1963) 3796.
- 71)a: R.M.Adlington, A.G.M.Barrett, Acc.Chem.Res. 16 (1983) 55.
b: W.G.Dauben, M.E.Lorber, N.D.Vietmeyer, R.H.Shapiro, J.H. Duncan, K.Tomer, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968) 4762.
- 72)a: H.Günther, D.Moskau, Kontakte (Merck) 1986 (2) 41.
b: H.Günther, P.Schmitt, Kontakte 1985 (Merck) (2) 3.
- 73)a: N.L.Allinger, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 8127.
b: U.Burkert, N.L.Allinger, "Molecular Mechanics", ACS Monograph 117, Washington 1982.
c: N.L.Allinger, S.H.M.Chang, D.H.Glaser, H.Hönig, Jsr.J.Chem. 20 (1980) 51.
- 74) W.R.Roth, Nachr.Chem.Tech.Lab. 31 (1983) 964.
- 75) R.Böck, Dissertation, Bochum 1987.
- 76)a: D.H.R.Barton, D.Crick, Tetrahedron 41 (1985) 4359.
b: A.Toshimitsu, H.Owada, K.Terao, S.Uemura, M.Okano, J.Org. Chem. 49 (1984) 3797.
- 77) A.Vigier, A.Morquet, D.H.R.Barton, W.B.Motherwell, S.Z.Zord, J.Chem.Soc. Perkin Trans.1 (1982) 1937.
- 78) B.Potthoff, E.Breitmaier, Chem.Ber. 118 (1985) 4646.
- 79)a: A.C.Cope, S.Moon, C.H.Park, G.Lok Woo, J.Am. Chem Soc. 84 (1962) 4865.
b: S.Moon, C.R.Ganz, J.Org.Chem. 34 (1969) 465.
c: T.S.Cantrell, J.S.Solomon, J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) 4656.
- 80) N.Heap, G.E.Green, G.H. Witham, J.Chem.Soc.(C) (1969) 160.
- 81) C.Djerassi, R.R.Engle, A.Bowers, J.Org.Chem. 21 (1956) 1547.
- 82) J.M.Conia, Bull.Soc.Chim.Fr. (1950) 537.
- 83) J.M.Conia, J.C.Limasset, Bull.Soc.Chim.Fr. (1967) 1936.
- 84) G.Wittig, U.Schoellkopf, Org.Syn. 40 (1960) 751.
- 85)a: W.J.Nebe, G.J.Fonken, J.Am.Chem.Soc. 91 (1969) 1250.
b: R.Srinivasan, J.Am.Chem.Soc. 84 (1962) 4141.
c: R.L.Cargill, W.G.Dauben, J.Org.Chem. 27 (1962) 1910.
d: M.V.Evans, R.C.Lord, J.Am.Chem.Soc. 83 (1961) 3411.
- 86) H.Wüster, Dissertation, Bochum 1987.
- 87)a: E.Friedrich, W.Lutz, Chem.Ber. 113 (1980) 1245.
b: M.Regitz, I.Rüter, Chem.Ber. 102 (1969) 3877.
- 88) S.D.Kulomzina, E.P.Serebryakov, V.F.Kucherov, Bull.Acad.Sci. USSR 26 (1977) 779.
- 89) A.J.Pearson, Y.S.Chen, G.R.Han, S.-Y. Hsu, T.Ray, J.Chem. Soc.Perkin Trans.1 (1985) 267.
- 90)a: R.Noyori, A.Wanatabe, M.Kato, Tetrahedron Lett. (1968) 5443.
b: R.Noyori, M.Kato, Bull.Chem.Soc.Jpn. 47 (1974) 1460.
- 91) H.O.House, R.F.Sieloff, T.V.Lee, M.B.De Tar, J.Org.Chem. 45 (1980) 1800.
- 92) G.E.Gream, L.R.Smith, J.Meinwald, J.Org.Chem. 39 (1974) 3461.

- 93)a: E.Ngishi, A.O.King, W.L.Klima, J.Org.Chem. 45 (1980) 2526.
 b: R.E.Ireland, D.C.Muchmore, U.Hengartner, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 5098.
 c: U.H.Brinker, K.Gomann, R.Zorn, Angew.Chem.Suppl. (1983) 1241.
- 94)a: R.Srinivasan, L.S.White, A.R.Rossi, G.A.Epling, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981) 7299.
 b: M.P.Schneider, R.J.Crawford, Can.J.Chem. 48 (1970) 628.
 c: A.Friedrich, Dissertation, Bochum 1972.
 d: W.R.Roth, A.Friedrich, Tetrahedron Lett. (1969) 2607.
- 95) P.Müller, Dissertation, Bochum 1984.
- 96) H.M.J.Dogan, Dissertation, Bochum 1983.
- 97)a: M.Christl, U.Heinemann, W.Kristof, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 2299.
 b: M.Christl, G.Brüntrup, Angew.Chem. 86 (1974) 197; Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 13 (1974) 208.
- 98) Für die geometrische Isomerisierung in 1,3-Pentadien wurde gefunden: $E \rightarrow Z$: $\log A = 13.30 \pm 0.19$, $E_a = 52.6 \pm 0.6^a$; $\log A = 13.7$, $E_a = 53.5^b$; $Z \rightarrow E$: $\log A = 13.49 \pm 0.19$, $E_a = 52.1 \pm 0.6^a$; $\log A = 13.6$, $E_a = 52.9^b$; $\log A = 13.6 \pm 0.3$, $E_a = 53.0 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}^c$.
 a: H.M.Frey, A.M.Lamont, R.Walsh, J.Chem.Soc.(A), (1971) 2642.
 b: R.A.Schmidt, Dissertation, Bochum 1983
 c: P.M.Jeffers, W.M.Marley, J.Phys.Chem. 79 (1975) 2085.
- 99) H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag, 1984.
- 100) Handbook of Chemistry and Physics, 52th ed., Chemical Rubber Co., 1972.

Für ihre Unterstützung danke ich

Herrn Prof. Dr. W. R. Roth (Zugang zur Rechenmöglichkeit mit dem MM2-Kraftfeld)

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn Raskopf (Unterstützung und Hilfe bei gaschromatographischen Trennungen und Analysen)

Herrn Dr. R. Siegfried (Hilfe bei HPLC-Trennungen)

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf, Herrn Ing. grad. Körner, Herrn Gartmann und Herrn R. Döring (Aufnahme von ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren)

Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeiterinnen (Aufnahme von Massenspektren)

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, Herrn U. Artschwager-Perl sowie Herrn C. Lodwig (Durchführung von Hochdruckversuchen)

Herrn N. Lehmann sowie allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern des Lehrstuhls.

L E B E N S L A U F

Name	Ernst Martin Hoppe	
geboren am	30.Mai 1957 in Hagen	
Eltern	Günter Hoppe und Inge Hoppe, geb. Schölling	
Familienstand	verheiratet seit Oktober 1984	
Schulausbildung	Apr.64 - Aug.67	Freiherr vom Stein Grund- schule in Hagen
	Aug.67 - Juni 76	Städtisches Gymnasium in Wetter-Ruhr
		Abitur am 3.6 1976
Bundeswehr	Juli 76 - Sep.77	Grundwehrdienst
Studium	Okt.77 - Juni 83	Chemie-Studium an der Ruhr- Universität Bochum
		Vordiplom am 11.10.79
		Diplom am 8.6.83
	Sep.83 - Sep. 87	Experimentelle Studien der Doktorarbeit
Berufstätigkeit	Apr.84 - Feb.85	Wissenschaftliche Hilfskraft
	ab März 85	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum

